



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA
INGENIERÍA QUÍMICA – METALÚRGIA

SÍNTESIS DE RECUBRIMIENTOS POLIMÉRICOS INTELIGENTES

TESIS
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
MAESTRO EN INGENIERÍA

PRESENTA:
MIREYA LIZBETH HERNÁNDEZ VARGAS

TUTOR PRINCIPAL
DR. ÁNGEL ROMO URIBE- ICF

MÉXICO, D. F. AGOSTO 2013



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO:

- Presidente: Dr. Campillo Illanes Bernardo Fabián
Facultad de Química UNAM
- Secretario: Dr. Rodríguez Gómez Francisco Javier
Facultad de Química UNAM
- Vocal: Dr. Olayo González Roberto
Universidad Autónoma Metropolitana
- 1^{er.} Suplente: Dra. Cardoso Martínez Judith
Universidad Autónoma Metropolitana
- 2^{do.} Suplente: Dr. Romo Uribe Ángel
Instituto de Ciencias Físicas UNAM

Lugar o lugares donde se realizó la tesis:

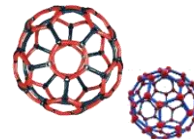
**Laboratorio de Nanopolímeros y Coloides, Instituto de Ciencias Físicas,
UNAM, Campus Morelos.**

**Polímeros y Recubrimientos, Escuela de Tecnología en Ingeniería, Colegio
de Tecnología, Universidad del Este de Michigan, Ypsilanti MI, USA.**

TUTOR DE TESIS:

DR. ANGEL ROMO URIBE

FIRMA



Agradecimientos

Agradezco a la Universidad Nacional Autónoma de México por medio de la Facultad de Química el haberme permitido el ingreso al Programa de Maestría y Doctorado para cumplir los requerimientos para optar por el Grado de Maestro en Ingeniería. Al Instituto de Ciencias Físicas UNAM campus Morelos, en especial al Laboratorio de Nanopolímeros y Coloides que me apoyaron con la facilitación y uso de equipo e instalaciones.

En el mismo contexto de importancia, agradezco al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) el apoyo por la beca otorgada para permanecer durante el periodo de tres años en el Programa de Maestría y Doctorado en Ingeniería de la UNAM. Así mismo, esta investigación fue apoyada por el programa SEP-CONACyT 2011, proyecto 168095.

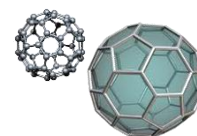
Agradezco de manera infinita al Dr. Ángel Romo Uribe la oportunidad permitida para realizar esta investigación bajo su tutoría con resultados extraordinarios en el campo de nanocompuestos híbridos poliméricos. Gracias al Dr. Romo me fue posible presentar gran parte de esta investigación en el 245th ACS National Meeting & Exposition celebrado en New Orleans, Louisiana (USA) que resultó interesante para mi formación académica y profesional, y del cual pude darme cuenta de la relevancia de mi trabajo de Maestría desarrollado.

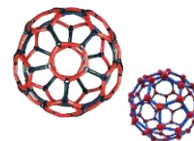
Un agradecimiento particularmente invaluable es para el Dr. Jamil Baghdachi por permitirme realizar una estancia de investigación en su laboratorio (Polymers and Coatings, School of Engineering Technology, Eastern Michigan University, Ypsilanti, Michigan USA.) como parte de este trabajo de tesis de maestría. De la misma manera agradezco al programa de becas mixtas para becarios CONACYT nacionales: en el extranjero (becas de inversión en el conocimiento 2012 – marzo 2013) por aportar los recursos para la realización de dicha estancia de investigación.

A los Dr. Bernardo Campillo Illanes y Dr. Osvaldo Flores, por dedicarme parte de su tiempo para sacar adelante este proyecto. Al técnico académico Anselmo González Trujillo por su invaluable ayuda en la facilitación del material en la elaboración de la propela usada en la síntesis de reacción, que en paz descansa.

A mis revisores de tesis Dr. Bernardo Campillo Illanes, Dr. Francisco Javier Rodríguez Gómez, Dr. Roberto Olayo González y a la Dra. Judith Cardoso Martínez por orientarme en las tareas del presente trabajo, por el tiempo que me dedicaron y sobre todo por sus valiosos consejos y aportaciones. Así mismo al Químico Iván Puente Lee por analizar parte de mis muestras y entregarme los resultados a tiempo.

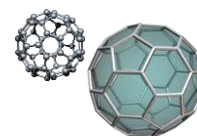
●● Gracias ●●

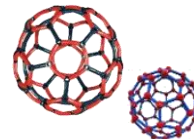




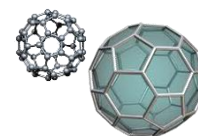
Índice

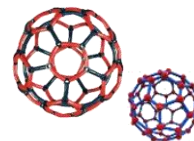
Abreviaturas	i
Resumen.....	ii
Abstract	iii
Capítulo 1 Introducción.....	1
Capítulo 2 Marco Teórico	4
2.1 Síntesis de polímeros.	5
2.1.1 Polimerización por adición.	5
2.2 Pinturas, Recubrimientos y Látex.....	29
2.2.1 Recubrimientos acrílicos.	30
2.2.2 Peso Molecular, Tamaño de Partícula y Porcentaje de sólidos.	33
2.2.3 Temperatura mínima de formación de película. (MFT).	34
2.2.4 Aplicaciones y usos.....	35
2.3 Nanocompuestos híbridos Orgánico/Inorgánico.	36
2.3.1 Introducción y campo de aplicación.	37
2.3.2 Nanopartículas, interacción e historia en los materiales.....	39
2.3.3 Morfología y características de los Nanorellenos.	42
2.3.4 Nanorellenos de interese en matrices poliméricas.....	42
2.3.5 Preparación de látex híbridos.	47
Capítulo 3 Antecedentes.....	51
3.1 Síntesis de nanocompuestos Orgánico/Inorgánico: Polímero/Óxido Inorgánico.....	52
3.1.1 Polimerización en emulsión en presencia de partículas de SiO ₂	52
3.1.2 Polimerización en emulsión en presencia de partículas de TiO ₂	55
3.1.3 Polimerización en emulsión en presencia de partículas de Arcillas: Bentonita.....	59
3.1.4 Polimerización en emulsión en presencia de partículas de Al ₂ O ₃	65
3.2 Resumen.....	67
Capítulo 4 Objetivos	68
4.1 Objetivo General.	69
4.2 Objetivos Particulares.	69



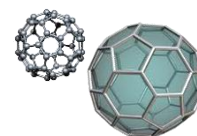


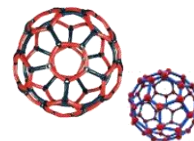
Capítulo 5 Análisis Experimental.....	70
5.1 Métodos de análisis.....	71
5.2 Espectroscopia Infrarroja por transformada de Fourier (FTIR).....	71
5.2.1 Fundamento.....	71
5.2.2 Modelo clásico.....	72
5.3 Análisis Térmico.....	78
5.3.1 Introducción.....	78
5.3.2 Análisis Termogravimétrico (TGA).....	79
5.4 Determinación de pesos moleculares.....	81
5.4.1 Viscosimetría Intrínseca ($[\eta] = k \cdot \overline{M}_v^a$).....	81
5.5 Reología (Viscosimetría).....	85
5.5.1 Fundamento.....	85
5.6 Análisis de Tamaño de partícula (PSA).....	90
5.6.1 Medición del Tamaño de Partícula.....	90
5.6.2 Esfera Equivalente.....	90
5.6.3 Métodos de medición de tamaño de partícula.....	91
Capítulo 6 Fase Experimental.....	93
6.1 Síntesis de Nanocompuestos Poliacrílicos.....	94
6.2 Síntesis del Látex Poliacrílico.....	94
6.2.1 Iniciación.....	96
6.2.2 Propagación.....	97
6.2.3 Terminación.....	97
6.3.1 Síntesis del Látex Poliacrílico nanoestructurado.....	100
6.4 Monitoreo de Reacción.....	101
Capítulo 7 Resultados.....	102
7.1 Influencia de la concentración y tipo de nanopartículas en el proceso de polimerización en emulsión.....	103
7.1.1 Espectroscopia Infrarroja por transformada de Fourier (FTIR).....	103
7.1.2 Análisis de Tamaño de Partícula (PSA).....	108
7.1.3 Análisis Reológico.....	115
7.2 Influencia de la concentración y tipo de nanopartículas en las propiedades de la película de látex poliacrílica.....	119





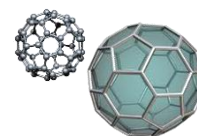
7.2.1 Formación de película poliacrílica.....	119
Capítulo 8 Conclusiones	141
Perspectivas de Trabajo Futuro y Referencias	145
Artículos y Congresos Internacionales	150
Apéndices A-G	152

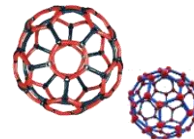




Abreviaturas

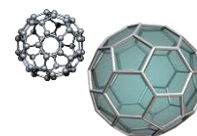
BuA	Acrilato de Butilo
MMA	Metil Metacrilato
AA	Ácido Acrílico
% g/g	Porcentaje gramo/gramo
PSt	Poli-estireno
PMMA	Poli-metil metacrilato
PVA	Poli-vinil acetato
LDPE	Poli-etileno ramificado
AIBN	2-2'-azo-bis-isobutilonitrilo
%	Porcentaje
UV	Ultra violeta
μ	Micrometros
γ	tensión superficial
APS	Persulfato de Amonio
Tg	Temperatura de transición vítrea
MFT	Temperatura mínima de formación de película
PM	Peso molecular
>	Mayor que
PVC	cloruro de polivinilo
O/I	Orgánico/Inorgánico
nm	Nanómetros
MAA	Ácido metaacrilico
FTIR	Fourier transform infrared spectroscopy
XRD	X-ray Diffraction ·
TEM	Transmission electron microscopy
TGA	Thermogravimetric analysis/thermal gravimetric analysis
MEHQ	Monometil Éter Hidroquinona
HQ	Hidroquinona

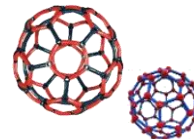




Resumen

En este trabajo se investigaron las condiciones de síntesis para incorporar nanopartículas inorgánicas de SiO_2 , TiO_2 , Bentonita, Fe_2O_3 y Al_2O_3 , sobre una matriz de látex poliacrílico conformado por los monómeros acrilato de butilo, metil metacrilato y ácido acrílico (BuA/MMA/AA), dicha formulación es utilizada en la producción de recubrimientos comerciales, vía polimerización en emulsión por radicales libres, además se estudió el efecto de factores tales como la concentración y tipo de nanopartículas sobre la estabilidad de la emulsión, conversión monomérica, formación de aglomerados, peso molecular, temperatura de estabilidad térmica y viscosidad. Los resultados muestran que fue posible sintetizar látex nanoestructurados estable a distintas concentraciones de nanopartículas (entre 1 y 3%g/g). Más aun, es posible obtener películas (recubrimientos) del secado de las emulsiones control y de los látex nanoestructurados, los cuales son transparentes a la luz visible, sugiriendo una buena dispersión en emulsiones de SiO_2 , Bentonita y Al_2O_3 , además de que algunas emulsiones adoptan el color característico de las nanopartículas incorporadas tales como el caso de TiO_2 y Fe_2O_3 . De acuerdo a los análisis de conversión y aglomerados se observó que la conversión del poliacrílico se ve afectada por la incorporación de las nanopartículas inorgánicas, es decir, la conversión disminuye conforme incrementa el porcentaje de nanopartículas, por otra parte, el porcentaje de aglomerados incrementan conforme aumenta la concentración de nanopartículas. Esto es debido como primer hipótesis a la escasez de tensoactivo, como segunda hipótesis *“la nanopartícula incorporada funge como barrera de polimerización.”* El análisis reológico de viscosidad de las emulsiones de poliacrílico control y de los compuestos nanoestructurados, tienden a presentar un comportamiento newtoniano a bajas tasa de deformación (viscosidad constante), así mismo, cuando la tasa de deformación aumenta la viscosidad muestra un comportamiento de adelgazamiento (shear-thinning). Esta disminución es asociada a dos factores: 1) la amplia polidispersidad en el tamaño de partícula del látex final y 2) a la morfología de las nanopartículas adicionadas. Así mismo, el peso molecular del látex poliacrílico usando viscosimetría intrínseca de soluciones diluidas y la expresión de Mark-Howinks ($[\eta] = k \cdot \overline{M}_v^a$), muestra un incremento al incorporar las nanopartículas inorgánicas, donde la variación del peso molecular se debe a que la nanopartícula es un factor que influye en la facilidad con la cual las moléculas se deslizan, a través del capilar del viscosímetro tipo Ubbelohbe. Así mismo, el peso molecular de los látex sintetizados son capaces de formar películas de poliacrílico, para ser caracterizadas en propiedades físicas, tal como lo estudia en Ing. Rubén Castillo Pérez. Estos resultados muestran además, que las nanopartículas de óxidos inorgánicos indujeron alta influencia en los parámetros de la reacción química, tamaño de partícula látex, propiedades térmicas y peso molecular de los látex.

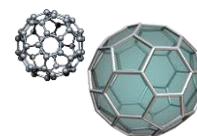




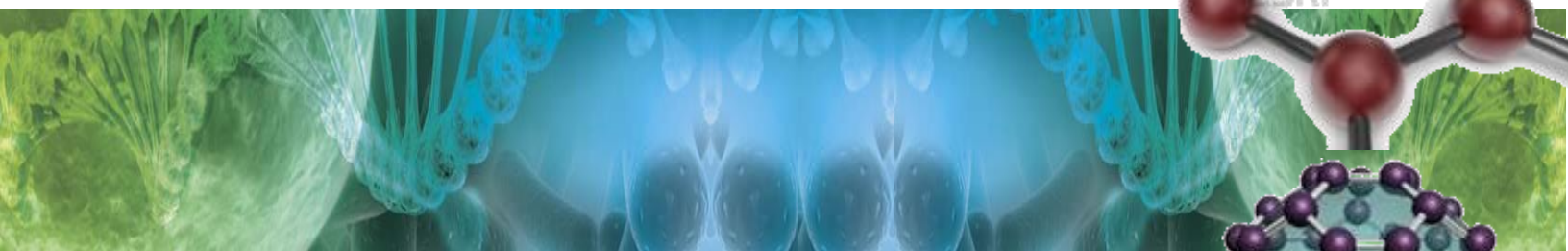
Abstract

In this work we investigated the synthesis conditions to incorporate inorganic nanoparticles of SiO_2 , TiO_2 , Bentonite, Fe_2O_3 and Al_2O_3 , into polyacrylic latex matrix made of butyl acrylate, methyl methacrylate and acrylic acid monomers (BuA/MMA/AA), used in commercial coatings, via emulsion polymerization (free radicals). Furthermore, we have also studied the effect of several factors such as the concentration and type of nanoparticles on the stability of the emulsion, the monomer conversion, formation of agglomerates, molecular weight, thermal stability and viscosity. The results showed that it was possible to synthesize nanostructured stable latex at different concentration of nanoparticles (1 to 3wt %). Moreover, is possible to obtain films (coatings) drying the emulsion (control and nanostructured latex), which are transparent to visible light, suggesting a good dispersion in emulsions SiO_2 , Al_2O_3 and bentonite. However, some emulsions take the characteristic color of the nanoparticles incorporated such as TiO_2 and Fe_2O_3 . The conversion and agglomerates analysis showed that the conversion of polyacrylic is affected by the incorporation of inorganic nanoparticles, that is, the conversion decreases as the percentage of nanoparticles increases, moreover the percentage of agglomerates increase as the concentration of nanoparticles increased. This is due as the first hypothesis of the shortage of surfactant, as a second hypothesis "incorporated nanoparticle acts as polymerization barrier". The rheological analysis of emulsions viscosity of polyacrylic control and nanostructured compounds tends to exhibit Newtonian behavior at low shear rate (constant viscosity). Also, when the shear rate increases the viscosity showed a thinning behavior (shear-thinning). This reduction is associated with two factors: 1) broad polydispersity in particle size of the final latex, and 2) the morphology of the nanoparticles incorporated. Also the molecular weight of polyacrylic latex using intrinsic viscosimetry from dilute solutions and expression Mark Howinks ($[\eta] = k \cdot \bar{M}_v^\alpha$) shows an increase by incorporating inorganic nanoparticles. Molecular weight variation is due to the nanoparticle is a factor that influences the ease in which the molecules are slid through Ubbelohde type capillary viscometer. Likewise, the molecular weights of the synthesized latex are capable of forming polyacrylic films to be characterized in physical properties, as is studied by Engineer Ruben Castillo Perez.

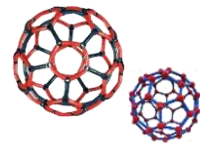
These results also showed, metallic oxide nanoparticles induced high influence on the parameters of chemical reaction, particle size, molecular weight and thermal properties of polyacrylic latex.



Capítulo I



Introducción

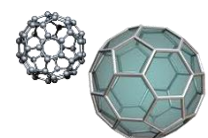


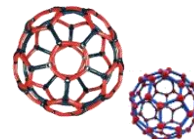
La nanotecnología es reconocida como una de las alternativas más prominentes en el desarrollo de nuevas tecnologías para el siglo XX. En la industria de materiales, el desarrollo de nanocompuestos poliméricos es una actividad multidisciplinaria en rápida expansión.

La investigación en nanocompuestos poliméricos ha experimentado un crecimiento explosivo en los últimos años. La perspectiva de una tecnología sobre nuevos materiales que puedan funcionar como una alternativa de bajo costo para los compuestos de alto rendimiento ha probado ser irresistible para la industria y los investigadores en todo el mundo. Existen a la fecha aplicaciones de estos nuevos materiales en la industria automotriz y aeronáutica (por ejemplo, tanques de combustible, paneles interiores y exteriores, defensas de automóviles, etc.), la industria electrónica y eléctrica (por ejemplo, nanocircuitos impresos y componentes electrónicos), la industria de empaquetamiento (por ejemplo, bolsas para preservar alimentos y medicinas), la industria de la construcción (por ejemplo, paneles prefabricados, tejas, tubería eléctrica y de plomería), y la industria farmacéutica (por ejemplo, la aplicación selectiva y dosificada de medicamentos).^[1]

La esencia de la nanotecnología es la habilidad de trabajar a un nivel molecular para crear estructuras macroscópicas con una estructura molecular fundamentalmente nueva. Los materiales con características en la escala de nanómetros a menudo tienen propiedades diferentes de las de sus contrapartes macroscópicas. Los materiales más importantes a nivel nanoescalar son los materiales nanocompuestos o nanohíbridos, en los cuales los materiales constituyentes están mezclados a una escala nanométrica. Las aplicaciones de la nanotecnología en los recubrimientos han mostrado un notable crecimiento en los últimos años. Este es el resultado de dos factores principales: 1) una mayor disponibilidad de materiales a escala nanométrica, como los distintos tipos de nanopartículas, y 2) los avances en los procesos que pueden controlar la estructura de recubrimiento en la nanoescala.^[2]

A lo largo del siglo XX la ciencia de polímeros se ha desarrollado de tal manera que se obtienen materiales básicos para los desarrollos tecnológicos de la actualidad. Estos avances han permitido la síntesis de materiales que son capaces de adaptar sus propiedades a estímulos internos y externos, llamados de respuesta o inteligentes. Un recubrimiento inteligente^[3] es aquel que detecta los cambios en su entorno, interactúa y responde ante ellos manteniendo al mismo tiempo su integridad y composición. Los estímulos a los que pueden responder son: la luz, pH, factores biológicos, presión, temperatura, polaridad, entre otros. Las alteraciones estructurales o de propiedades son el resultado final de los estímulos de los materiales o recubrimientos

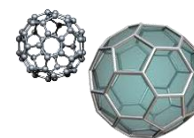




inteligentes. Ejemplos de recubrimientos inteligentes incluyen estímulos sensibles, antimicrobianos, anti-incrustantes, conductores, auto-vulcanizables, y los sistemas hidrofóbicos.

De acuerdo a la terminología de la IUPAC en polímeros y procesos de polimerización en sistemas dispersos, una partícula de látex híbrido es un látex que comprende un elevado peso molecular del polímero que contiene partículas coloidales, es decir, que coexisten fases tanto orgánicas como inorgánicas. La combinación controlada de coloides de compuestos inorgánicos y orgánicos es de interés creciente, ya que permite a los químicos crear nuevos materiales nanoestructurados con inusual morfología, composición y propiedades procedentes de los bloques existentes. Las partículas de látex híbridos se pueden sintetizar por la reacción de moléculas (monómeros) vía polimerización en emulsión. La gran expectativa de estas dispersiones coloidales de nanomateriales con propiedades bien definidas, sin embargo, se ha visto obstaculizada por la falta de un control riguroso de los parámetros experimentales en la síntesis de este tipo de nanocompuestos. Esfuerzos importantes en esta línea se están realizando para desarrollar métodos simples y reproducibles que sean capaces de generar muestras coloidales monodispersas en pequeñas y grandes cantidades basados en la química coloidal.

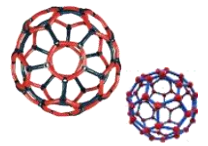
En este trabajo se investigaron las condiciones de síntesis para incorporar las partículas inorgánicas de SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , TiO_2 y Bentonita, sobre un látex poliacrílico utilizado en recubrimientos comerciales vía polimerización en emulsión, además se estudia el efecto de factores tales como diferentes concentraciones de nanopartículas sobre la estabilidad de la emulsión, conversión monomérica, formación de aglomerados y peso molecular en la formación de película. Los resultados muestran que fue sintetizado un látex nanoestructurados estable a distintas concentraciones de nanopartículas. Más aun, el recubrimiento producido del látex nanoestructurados es ópticamente transparente sugiriendo una buena dispersión en emulsiones de SiO_2 , Al_2O_3 y Bentonita, además de que algunas emulsiones toman el color característico de la nanopartículas incorporada tales como TiO_2 , Fe_2O_3 . Las medidas de conversión y aglomerados así como la estabilidad térmica se encuentran en relación al incremento de la concentración de nanopartícula.



Capítulo 2



Marco Teórico



2.1 Síntesis de polímeros.

El estudio de la ciencia de los polímeros comienza con la comprensión de los métodos en los que estos materiales son sintetizados. La síntesis de polímeros es un procedimiento complejo y puede tener lugar en una variedad de maneras. ^[4]

*“La **polimerización** es una reacción química en la que los monómeros, que son pequeñas moléculas con unidades estructurales repetitivas, se unen para formar una larga molécula en forma de cadena, denominada **polímero**.”* ^[5]

En 1929 W. H. Carothers sugirió una clasificación de los polímeros en dos grupos, **polímeros de condensación y de adición**. ^[6] A continuación se describen los aspectos que conllevan a una polimerización en adición, propia de esta investigación.

2.1.1 Polimerización por adición.

El tipo más común de polimerización por adición es **la polimerización vía radicales libres**. Un **radical libre** es simplemente una molécula con un **electrón no apareado**. La tendencia de este radical libre para obtener un electrón adicional formando un nuevo enlace, hace que sea muy reactivo de modo que rompe el enlace en otra molécula y extrae el electrón, dejando esta molécula con un electrón desapareado (el cual es un radical libre formado). Los radicales libres se crean a menudo por la división de una molécula (conocido como un iniciador) en dos fragmentos a lo largo de un enlace sencillo. ^[4] Los polímeros sintetizados mediante polimerización por radicales libres incluyen el poli-estireno (PSt), poli-metil metacrilato (PMMA), poli-vinil acetato (PVA), poli-etileno ramificado (LDPE), entre otros. ^[7] El siguiente diagrama muestra la formación de un radical de su iniciador, en este caso el peróxido de benzoilo y el 2-2'-azo-bis-isobutilonitrilo (AIBN).

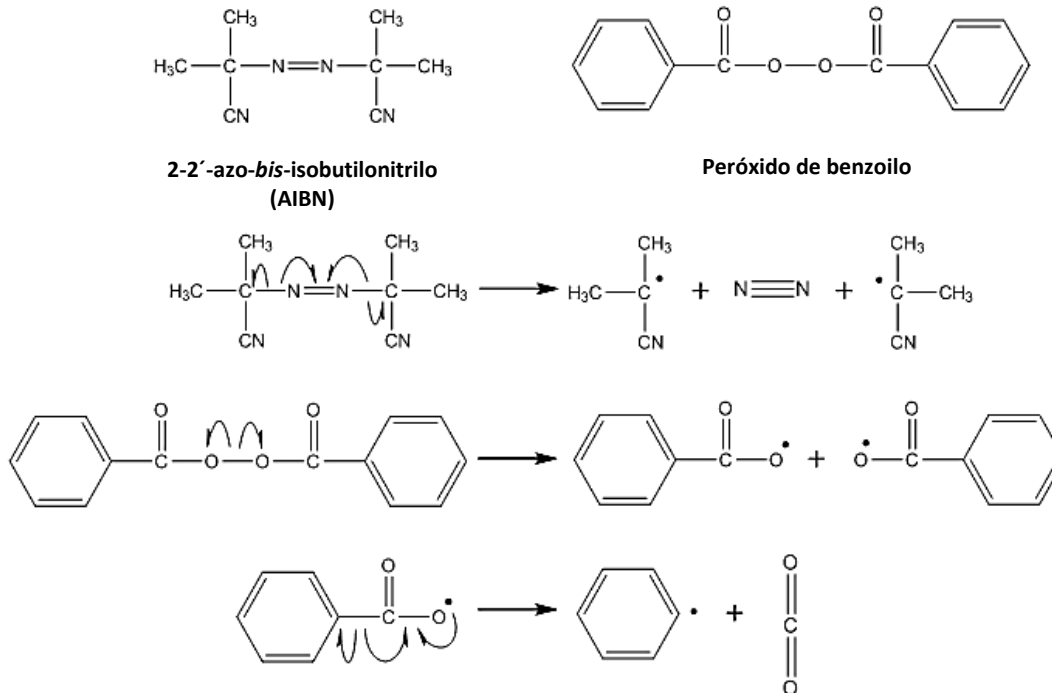
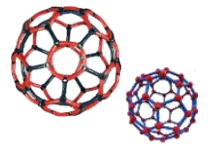


Figura 2.1 Formación del radical del iniciador Peróxido de benzoilo. ^[4, 7]

La reactividad de los radicales libres se refiere a la tendencia de la molécula de reaccionar con otros compuestos. Un radical inestable fácilmente se combina con muchas moléculas distintas. Sin embargo un radical estable no tendrá una fácil interacción con otras sustancias químicas. El centro activo es la ubicación del electrón desapareado en el radical porque es donde tiene lugar la reacción. En la polimerización por radicales libres, los radicales atacan a un monómero, y el electrón migra a otra parte de la molécula. Estos radicales nuevamente formados atacan a otro monómero y el proceso se repite nuevamente. ^[4]

Hay tres etapas de reacción importantes que tienen lugar en la polimerización por adición: Iniciación (Nacimiento), Propagación (Crecimiento), y Terminación (Muerte). Las cuales se explican a continuación. ^[7]

A. Iniciación de la reacción: El primer paso en la producción de polímeros por polimerización por radicales libres es la iniciación. Este paso comienza cuando un iniciador se descompone en radicales libres en presencia de monómeros como se presenta en la figura 2.1. La inestabilidad de los enlaces dobles carbono-carbono en el monómero hace susceptibles a la reacción con los electrones no apareados en el radical. En esta reacción, el centro activo de los radicales extrae uno de los electrones del doble enlace del monómero, dejando un electrón desapareado para aparecer como un nuevo centro activo al final de la cadena como se muestra en la figura 2.2.

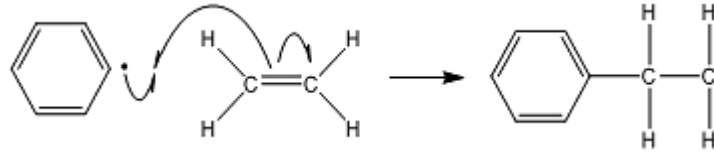
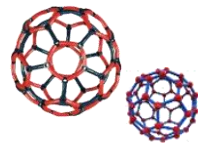


Figura 2.2 Formación del radical del iniciador Peróxido de benzoilo: Etapa de Iniciación. ^[4, 7]

Después de que una reacción de síntesis ha sido iniciada, continúa la etapa de propagación de la reacción. ^[7]

B. Propagación de la reacción: El nuevo radical formado reacciona con otra molécula de monómero, del mismo modo que lo hizo el fragmento de iniciador. De hecho, como se aprecia, esta reacción toma lugar una y otra vez, siempre formando otro radical. El proceso de adicionar más y más moléculas monoméricas a las cadenas en crecimiento, se denomina **propagación**. Puesto que se sigue regenerando el radical, se puede continuar con el agregado de más y más moléculas de monómero y constituir una larga cadena del mismo (figura 2.3).

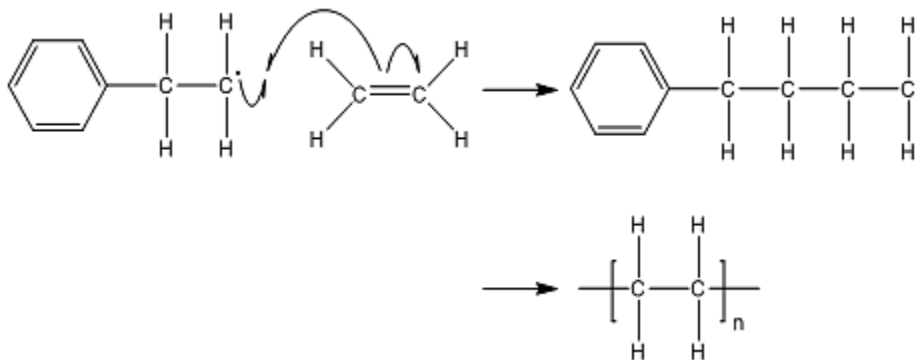


Figura 2.3 Formación del radical del iniciador Peróxido de benzoilo: Etapa de propagación. ^[4, 7]

Los radicales son inestables y finalmente van a encontrar una forma de aparearse sin generar un nuevo radical. Entonces la pequeña reacción en cadena comenzará a detenerse, etapa denominada de **terminación**. Esta, sucede de varias maneras:

- I. **Acoplamiento:** Los dos electrones desapareados se unirán para formar un par y se establecerá un nuevo enlace químico que unirá las respectivas cadenas. El acoplamiento es una de las dos clases principales de **reacciones de terminación** (figura 2.4). La terminación es la tercera y última etapa de una polimerización por crecimiento de cadena mediante radicales libres.

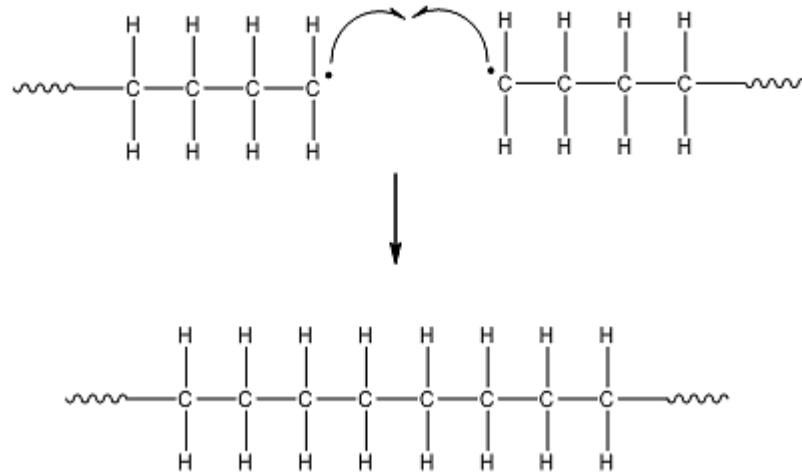
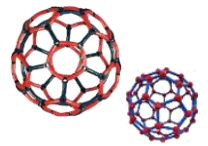
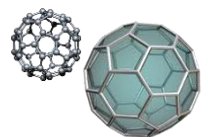


Figura 2.4 Formación del radical del iniciador Peróxido de benzoilo: Etapa de terminación-Acoplamiento. ^[4, 7]

- II. **Desproporción:** En la desproporción, cuando los extremos de dos cadenas en crecimiento se acercan, el electrón desapareado en lugar de unirse al electrón desapareado de la otra cadena, encuentra un electrón en el enlace carbono-hidrógeno del átomo de carbono *vecino al otro carbono radical* (figura 2.5). De modo que el electrón desapareado no sólo toma uno de los electrones de este enlace, sino también el átomo de hidrógeno. Ahora, la primera cadena no tiene electrones desapareados, el carbono terminal comparte ocho electrones. La cadena polimérica que pierde su átomo de hidrógeno y no sólo posee ahora un átomo de carbono con un electrón desapareado, sino dos. Los dos carbonos radicales, siendo vecinos, pueden unir fácilmente sus electrones desapareados para formar un par y por lo tanto un enlace químico entre ambos átomos de carbono. Como éstos ya compartían un par electrónico, el segundo par creará un enlace doble en un extremo de la cadena polimérica. ^[7]



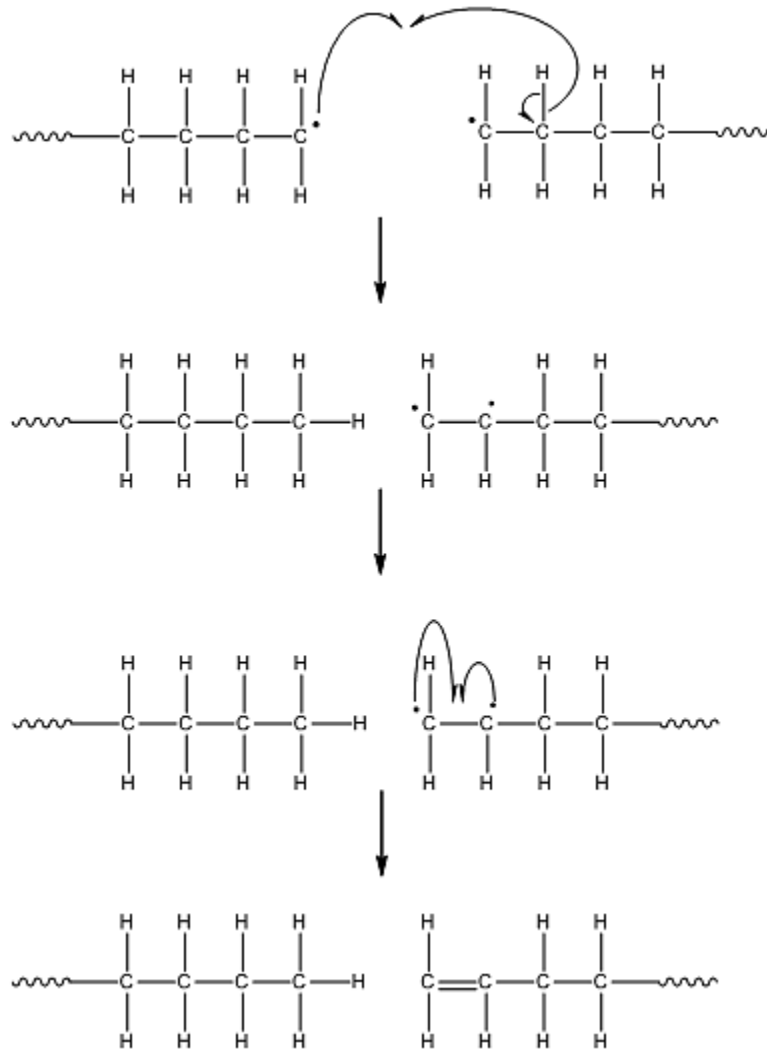
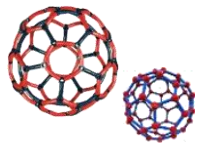


Figura 2.5 Formación del radical del iniciador Peróxido de benzoilo. Etapa de terminación-Desproporción. ^[4, 7]

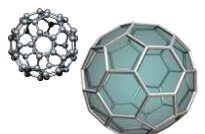
Este mecanismo de polimerización por radicales libres es propia del poli-etileno.

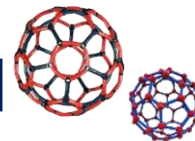
2.1.1.1 Polimerización en emulsión.

En este capítulo, se describe la polimerización en emulsión vista desde dos tipos de modelos: **Modelo Harkins** (cinético-cualitativa) y el **Modelo Smith-Ewart** (cuantitativa).

La **polimerización en emulsión** es un **tipo de polimerización por radicales libres** que generalmente comienza con una emulsión que incorpora agua, monómeros y un tensoactivo generalmente denominado también emulsificante o surfactante, para fines prácticos a esta investigación utilizaremos el primer término. La definición de emulsión es la siguiente:

"Una suspensión coloidal estable constituida por un líquido inmiscible disperso y retenido en otro líquido por una sustancia llamada emulsificante". El líquido inmiscible es el





monómero hidrofóbico, el líquido es el agua y el emulsificante es el tensoactivo." Como lo ilustra la figura 2.6.

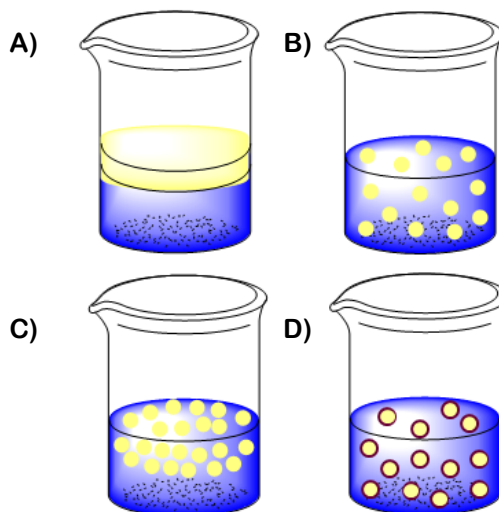


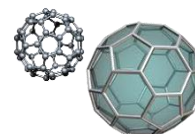
Figura 2.6 Formación de la emulsión: A. Dos líquidos inmiscibles, fase I y fase II, no emulsificados; B. Emulsión de fase II disperso en la fase I; C. La emulsión inestable se separa progresivamente; D. El tensoactivo (borde púrpura) en la superficie de la fase II. ^[8]

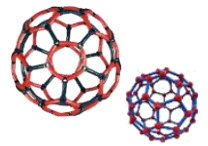
Así, la dispersión que resulta de la polimerización en emulsión se llama a menudo **látex** (especialmente si procede de un caucho sintético) o **emulsión** (a pesar de que "emulsión" en sentido estricto se refiere a una dispersión de un líquido inmiscible en agua). Estas emulsiones se utilizan como en adhesivos, pinturas, recubrimientos de papel y recubrimientos textiles, entre otros.

Debido a sus propiedades de formación de película a temperatura ambiente, la mayoría de los polímeros comerciales de éster acrílico son copolímeros de acrilato de etilo y acrilato de butilo con metacrilato de metilo. ^[8] La tabla 2.1 resume las ventajas y desventajas de una polimerización en emulsión.

Tabla 2.1 Principales ventajas y desventajas del proceso de polimerización en emulsión. ^[8, 9]

Ventajas	Desventajas
Se pueden producir polímeros de alto peso molecular.	Los tensoactivos y otros coadyuvantes de polimerización permanecen en el polímero o son difíciles de eliminar.
La fase continua de agua, es un excelente conductor de calor.	No se puede controlar el peso molecular
Dado que las moléculas de polímero están contenidas dentro de las partículas, la viscosidad del medio de reacción se mantiene próxima a la del agua y no depende del peso molecular.	No se puede controlar el tamaño de partícula de látex.
El producto final puede ser utilizado como es y generalmente no necesita ser modificado o transformado.	





La primera teoría satisfactoria para explicar los rasgos distintivos de la polimerización en emulsión se desarrolló en gran parte por Smith y Ewart ^[9] y Harkins ^[8] en la década de 1940, con base en sus estudios de poli-estireno.

Smith y Ewart dividieron arbitrariamente el mecanismo de polimerización en emulsión en tres etapas o intervalos que fueron explicados anteriormente. La descripción de Smith-Ewart es un punto de partida útil para analizar polimerizaciones en emulsión, ver figura 2.7. ^[10]

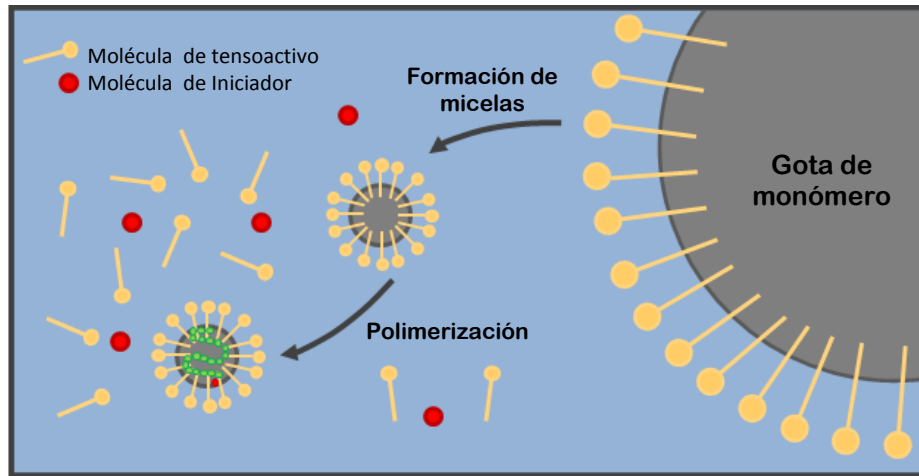


Figura 2.7 Diagrama esquemático del proceso de polimerización en emulsión. ^[9]

La teoría de **Smith-Ewart-Harkins** para el mecanismo de polimerización en emulsión por radicales libres se resume en los siguientes puntos que se ilustran en la figura 2.8:

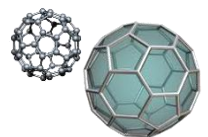
1. Intervalo 1 de la Teoría "Smith-Ewart". ^[9]

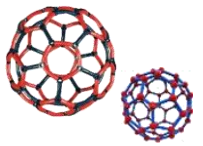
Intervalo 1: Este intervalo se conoce como periodo de **nucleación**, donde el iniciador por acción del calor se descompone en radicales libres; estos radicales entran a las micelas que contienen monómero solubilizado y es precisamente en este momento cuando las partículas de látex se forman y crecen en presencia de gotas de monómero y tensoactivo. En este intervalo el número de partículas cambia continuamente. Las funciones que desempeñan las gotas en este intervalo son:

- Alimentar a los nuevos sitios de polimerización que se formen.
- Alimentar a las partículas que contienen cadenas en crecimiento, es decir alimentan a las partículas monómero-polímero.

La etapa I termina casi cuando se tiene un 20 % de conversión. Para este momento quedan solamente: "Los centros que iniciaron la polimerización y las partículas monómero-polímero que continúan creciendo." ^[9]

2. Intervalo 2 de la Teoría "Smith-Ewart". ^[9]





Intervalo 2. Este intervalo se presenta cuando la nucleación ha terminado, en este intervalo las partículas continúan creciendo en presencia de las gotas de monómero, donde estas gotas actúan como alimentadoras y mantienen una concentración aproximadamente constante de monómero dentro de las partículas. En este intervalo las partículas de polímero crecen en tamaño conforme las gotas de monómero disminuyen en tamaño y adsorben casi todo el tensoactivo que se encuentra en exceso. En este intervalo la conversión es lineal y mucho más rápida que en el primer intervalo, hasta cerca del 60%.^[9]

3. Intervalo 3 de la Teoría de "Smith-Ewart".^[9]

Intervalo 3. En este intervalo, la polimerización continúa por reacción del monómero residente dentro de la partícula, observándose una disminución en la velocidad de la reacción y la curva de conversión cambia de pendiente. Las partículas de polímero final tienen diámetros del orden de 500 a 2000 Å (50 a 200 nm). Se acepta que en una polimerización en emulsión, casi todo el polímero se forma en las partículas de látex.^[9] El producto final es una dispersión de partículas de polímero en agua. También puede ser conocido como un coloide de polímero, un **látex**, o comúnmente como una "**emulsión**".

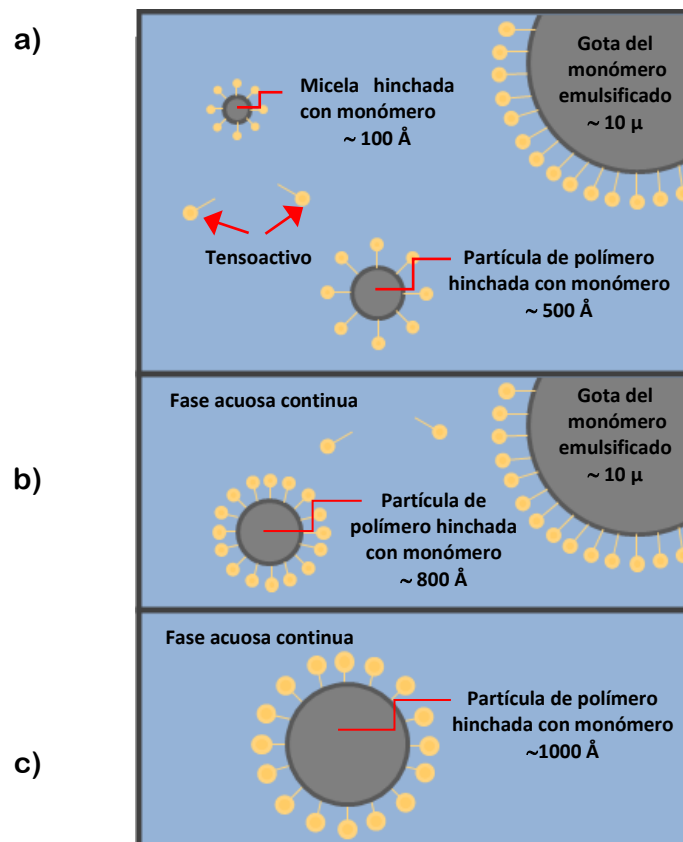
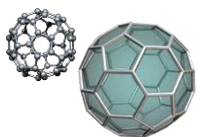
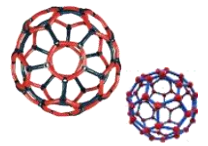


Figura 2.8 Aspecto físico durante una polimerización en emulsión (a) Principio de la reacción Intervalo I. (b) parte intermedia de la reacción, Intervalo II. (c) Final de la reacción, Intervalo III.^[9]





Si se representa en una gráfica el % de conversión de la emulsión contra (vs) el tiempo que ha transcurrido, se distinguirán varias regiones o fases (figura 2.9). Inicialmente (fase A), donde la formación de polímero es bastante pobre; después incrementa gradualmente (fase A-B) para pasar a la fase linear B-C, hasta que finalmente el monómero queda totalmente agotado (fase C-D).

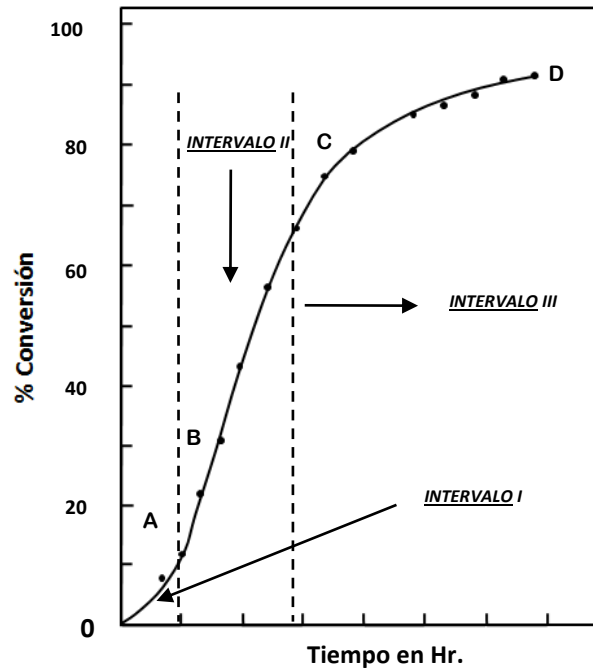
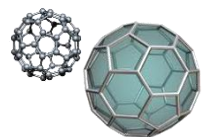


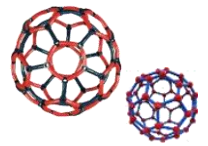
Figura 2.9 Curva de conversión de una polimerización en Emulsión. ^[9]

2.1.1.2 Reactivos necesarios para una polimerización en emulsión.

En una polimerización en emulsión son muchos los componentes incluidos en la formulación de un látex (agua, monómeros, tensoactivos, iniciadores, buffers y eventualmente agentes de transferencia de cadena) y todos ellos pueden afectar la formación del polímero y por lo tanto las propiedades del mismo, de las cuales dependerá su aptitud para un dado uso. Muchos de los componentes de la formulación son agregados luego de finalizada la polimerización influenciando la estabilidad coloidal del látex o bien brindando al material propiedades particulares como ser: resistencia UV, retardo a la llama, prevenir reacciones de oxidación (especialmente para sistemas basados en butadieno), impedir el crecimiento de hongos y bacterias, mejorar la reología, etc. ^[11]

La formulación de un látex presenta, por lo tanto, un gran número de variables y reactivos para seleccionar. ^[11] A continuación se dan las características claves de cada uno de los reactivos empleados en esta investigación.





2.1.1.2.1 Agua.

El agua actúa como fase continua e inerte además de que mantiene baja la viscosidad y también se comporta como un buen agente de transferencia de calor. El agua es además, el medio de transferencia de monómero desde las gotas a la partícula. Siendo así, el sitio donde ocurre la descomposición de iniciadores y a menudo, la formación de oligómeros, desempeñándose como el medio de intercambio dinámico de emulsionantes entre las fases. ^[11]

Por lo general se utiliza agua desionizada, ya que puede influir en la estabilidad de una emulsión o dispersión; si se emplea agua con un alto contenido de calcio (cationes multivalentes en general) lo cual también puede afectar el tamaño de partícula de la dispersión. Los componentes orgánicos del agua normalmente son muy bajos como para acarrear problemas en la polimerización. El contenido de oxígeno, sin embargo, si es elevado puede demorar el inicio de la polimerización en algunos sistemas, debiéndose desoxigenar el agua para evitar este problema.

2.1.1.2.2 Tensoactivos.

Un tensoactivo (también referidos como surfactantes, emulsificantes) es un material superficialmente activo, esto es, que varía la tensión superficial de un fluido en el que está disuelto. El tensoactivo es un importante componente del sistema de polimerización en emulsión, con gran impacto en el desarrollo de la reacción, en la apariencia física y en las propiedades finales del producto. Tiene triple función dentro de la polimerización:

- Estabilizador de las gotas de monómero.
- Suministrador de micelas.
- Estabilizador de las partículas de polímero, permitiendo la obtención de un producto final estable. ^[12]

Son compuestos de bajo peso molecular que contienen un segmento de la molécula hidrofóbico y otro segmento hidrofílico (dos extremos de distinta solubilidad denominado “anfipático”), como lo muestra la figura 2.10.

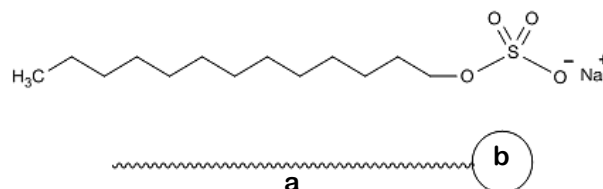
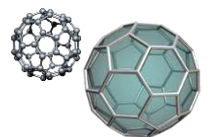
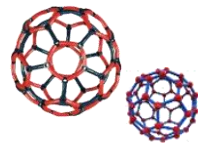


Figura 2.10 Representación esquemática del lauril sulfato de sodio como agente tensoactivo. a) Cola no polar y b) Cabeza soluble en agua. ^[11, 12, 13]

El segmento, denominado cola consiste en una larga cadena hidrocarbonada soluble en compuestos orgánicos, no polares. El otro segmento, llamado cabeza o parte hidrofílica a menudo





es una sal de sodio o potasio, soluble en agua. Los tensoactivos estabilizan la emulsión que ha de ser polimerizada y también estabilizan las partículas dispersas del polímero producidas durante la polimerización en emulsión. Los tensoactivos son utilizados, en general, a concentraciones de 1–6% en peso. ^[13]

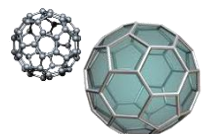
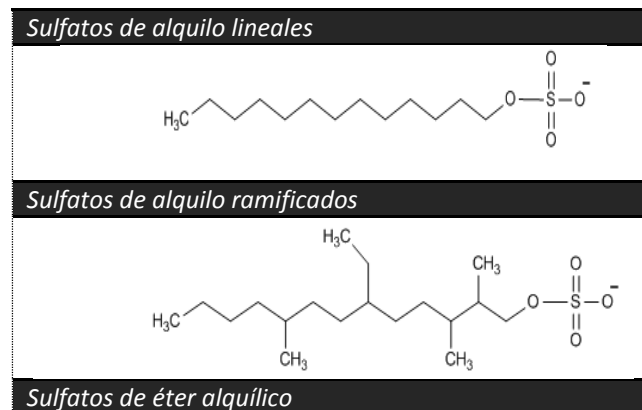
2.1.1.2.2.1 Clasificación de los Tensoactivos.

Existe una amplia gama de diferentes tipos de tensoactivos, cada uno con propiedades y características únicas. Cada molécula de tensoactivo se puede dividir en dos partes:

- ✓ **Hidrofílica (polares)**, que es soluble en agua: El grupo hidrofílico (polar), consiste en un ión (cabeza) o hidrocarburo funcionalmente hidrofílico.
- ✓ **Hidrofóbica (apolares)**, no soluble en agua: El grupo hidrofóbico (apolar), consiste en una cadena de hidrocarburo apolar (cola) dentro de la molécula de emulsionante. ^[14]

Son clasificados de acuerdo al grupo hidrofílico, es decir, dependiendo del tipo de la carga de la cabeza. ^[15]

- **Tensoactivos aniónicos:** Su sección hidrofílica consiste en una carga negativa.
- **Tensoactivos no-iónicos:** Su sección hidrofílica consiste en un hidrocarburo funcionalmente hidrofílico, pero sin carga alguna.
- **Tensoactivos catiónicos:** Su sección hidrofílica en una carga positiva.
- **Tensoactivos anfóteros.**
 - a. **Tensoactivos aniónicos:** En solución, la parte hidrofílica (comúnmente denominada cabeza) está cargada negativamente. Los surfactantes más usados son: sulfatos de alquilo, alquil sulfatos etoxilados y jabones. Figura 2.11.



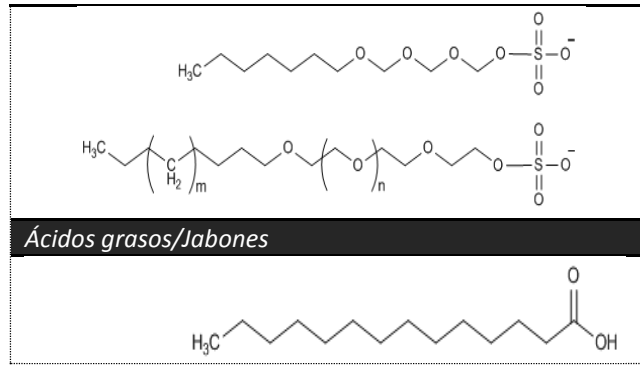
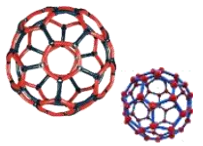


Figura 2.11 Ejemplos de tensoactivos de carácter aniónico. ^[15]

Son a menudo sales que consisten en una parte hidrofóbica (parte alquil o aril) y otra hidrofílica. Generalmente tratamos con sulfatos y sulfanatos emulsionantes.

- b. Tensoactivos catiónicos:** En solución, la parte hidrofílica (cabeza) está cargado positivamente.

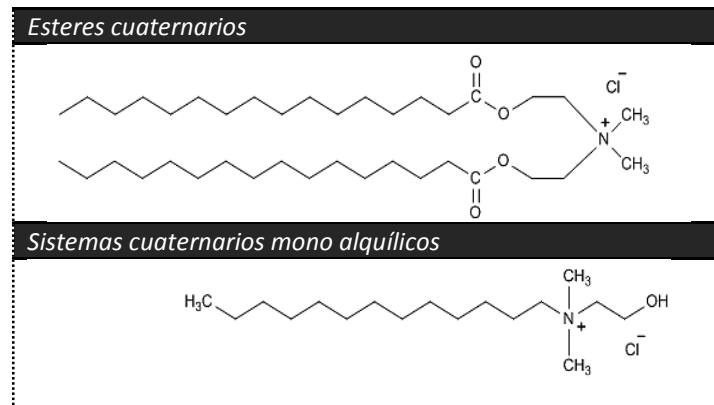


Figura 2.12 Tensoactivos de carácter catiónico. ^[15]

Los **catiónicos** son usados generalmente en emulsiones para la preparación de una partícula positiva unida a una carga negativa. Los emulsionantes **anfóteros** tienen pocas aplicaciones. Dependiendo de su pH, estos pueden tener una carga positiva, neutral o negativa.

- c. Tensoactivos no iónicos:** Estos tensoactivos no tienen una carga eléctrica. Los más usados son los éteres de alcoholes grasos.

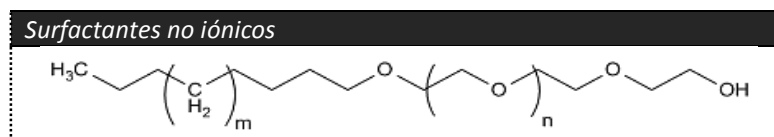
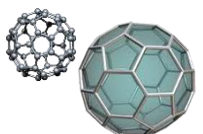
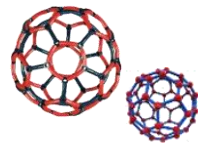


Figura 2.13 Tensoactivo de carácter no iónico. ^[15]

Estos emulsionantes, se utilizan en los sistemas de polimerización en emulsión en los que se busca conseguir un ancho rango de insensibilidad a las fluctuaciones de pH.





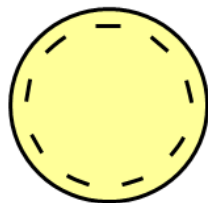
La ventaja de utilizar un tensoactivo aniónico frente uno no-iónico, es que el primero es menos sensible a las fluctuaciones de temperatura. **Como inconveniente** presentan elevada sensibilidad a las fluctuaciones de pH.

2.1.1.2.2.2 Estabilización de los Sistemas Coloidales.

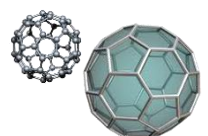
Para entender cómo trabaja la propiedad de estabilización de los tensoactivos, servirá de ayuda repasar cómo funcionan los mecanismos de estabilización de los sistemas coloidales. Evidentemente juegan un papel primordial dos tipos de fuerzas, estas son las de atracción y las de repulsión, figura 2.14. ^[14]

- **Atracción:** La atracción entre las partículas coloidales es causada por las fuerzas de VanderWaals.
- **Repulsión:** Para prevenir la coagulación de las partículas creada por las fuerzas de VanderWaals, un mecanismo específico entra en juego para asegurar que las partículas permanecen a suficiente distancia una de la otra, estas son:
 - A. Repulsión electrostática:** Llevada a cabo por la presencia de grupos en la superficie de la partícula, de manera que se repelen unas de las otras. Estos grupos pueden provenir del iniciador (como es el caso de los persulfatos: $-\text{SO}_4^-$) o de los monómeros que contengan grupos funcionales (ácido acrílico o metacrílico: $-\text{COO}-$) y por otro lado, de tensoactivos aniónicos adsorbidos en la propia superficie del polímero. En ambos casos una doble capa se forma alrededor de cada partícula, de manera que repelerán cada una de las otras partículas, previniendo la coagulación (formación de sedimentos).
 - B. Estabilización esteárica:** Cuando los tensoactivos no-iónicos son adsorbidos sobre la superficie de la partícula de polímero, generalmente el grupo hidrofóbico es el que se mantiene pegado a la partícula, mientras que la parte hidrofílica se mantiene en contacto con las moléculas de agua.

Es así como se crea una compensación entre las superficies cargadas de las partículas coloidales. A este fenómeno se le llama “doble capa iónica”. Figura 2.15.



Partícula estabilizadora por grupos aniónicos suministrados por el polímero.



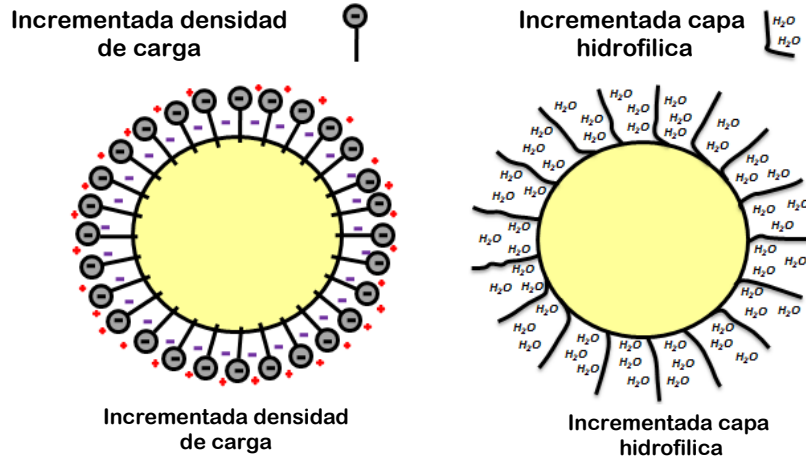
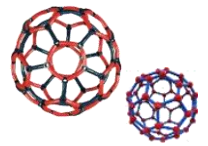


Figura 2.14 Diagrama representando la estabilización de una partícula de polímero, dependiendo del tipo de tensoactivo que la forma.^[14]

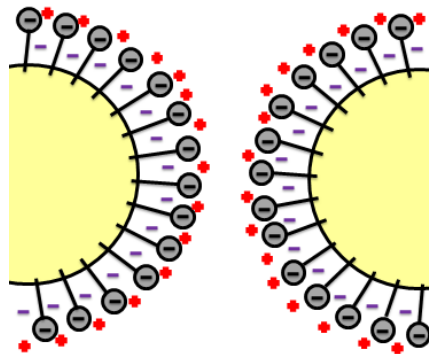


Figura 2.15 Diagrama representativo de dos partículas coloidales separadas por una doble intercara eléctrica.^[14]

2.1.1.2.2.3 Función del Tensoactivo.

En esta sección se describe en forma general la función del tensoactivo dentro de la polimerización en emulsión.

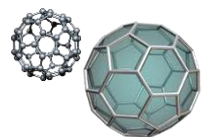
2.1.1.2.2.3.1 Formador de Micelas.

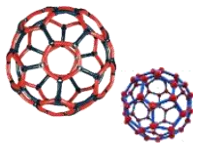
Un tensoactivo en agua forma unos agregados coloidales, llamados micelas. Figura 2.16.



Figura 2.16 Formación de una micela.^[9, 14]

Estas estructuras consisten en agregados de unas 50-100 moléculas de tensoactivo, con un diámetro total de aproximadamente 0,1 a 0,3 μ ($1\mu = 10^{-6}m$) según se esquematiza en la figura 2.17. La parte soluble en agua (hidrofílica) está direccionada hacia la fase exterior acuosa, en





cambio la parte no soluble (hidrofóbica) está dirigida hacia la micela. El interior de la micela provee el lugar necesario para la polimerización. ^[9]

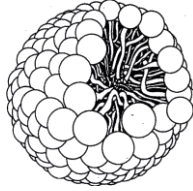


Figura 2.17 Diagrama representativo de una micela esférica. ^[9]

La figura 2.18 muestra la variación de la tensión superficial (γ) del sistema en función de la concentración de tensoactivo añadido gota a gota en agua. Podremos diferenciar varias etapas como se describe a continuación. Al principio las moléculas de tensoactivo principalmente se concentran en la intercara entre el agua y el aire (Zona A-B), esto causa que la tensión superficial entre ambos decrezca. Una vez esa intercara se ha cubierto completamente y más tensoactivo es adicionado a la solución, las moléculas de tensoactivo empiezan a formar micelas (Zona C-D). ^[9]

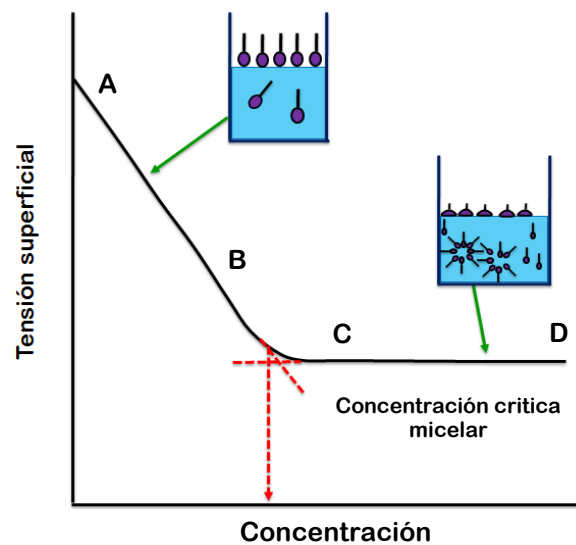


Figura 2.18 Variación de la energía libre en la superficie con la concentración de emulsionante para una solución acuosa, se acompaña de ilustración de la interpretación molecular. ^[9]

Luego se agregan monómeros (como el estireno o el metacrilato de metilo) y un iniciador (formador de radicales) soluble en agua y se agita toda la mezcla. La figura 2.19 esquematiza prácticamente como se ven las gotas de monómero en el agua. ^[16]

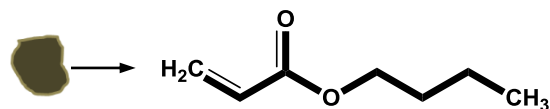
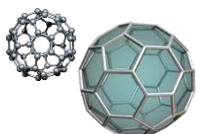
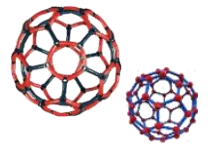


Figura 2.19 Formación del monómero en el agua. ^[16]





La partícula de monómero, migra hacia el medio de la micela, de modo que permanece disuelta en las colas orgánicas de la misma (figura 2.20). Por lo tanto, el monómero queda disuelto en la micela, y está a la vez en agua. ^[16]

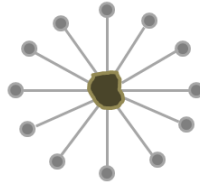


Figura 2.20 Monómero atrapado en la cola de la micela. ^[16]

A continuación se profundizará con más detalles en las tres funciones (ya descritas anteriormente) que tiene un tensoactivo.

2.1.1.2.2.4 Estabilizador del Sistema.

a) Estabilizador de las gotas de monómero.

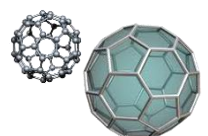
En el momento en que la fase acuosa y las micelas han sido saturadas con monómero, el exceso de este se hace presente en el medio bajo la forma de gotas emulsionadas. En cualquier caso, la mayoría de monómeros no son solubilizados en las micelas pero sí son dispersados en la fase acuosa bajo la forma de gotas. Estas gotas son más o menos estabilizadas debido a la adsorción de las moléculas de tensoactivo en su superficie.

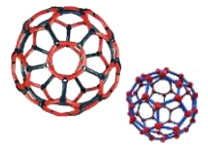
b) Estabilizador de las partículas de polímero.

Una vez que la polimerización ha comenzado, las partículas de polímero-monómero se forman y también son estabilizadas por las moléculas de tensoactivo que se depositan sobre su superficie. El efecto de esta estabilización protege a la partícula de eventuales coagulaciones con otras partículas. Esta adsorción depende en mayor o menor grado del tipo de tensoactivo y del tipo de monómero. De esta manera tendremos que:

- **Influencia del tipo de tensoactivo en la adsorción:** Dependerá de la parte hidrofílica o hidrofóbica del mismo. Para un tensoactivo aniónico, a medida que aumenta la longitud del grupo hidrófobo (cola) aumentará la adsorción de la misma. En cambio para tensoactivos no-iónicos a mayor tamaño del grupo hidrofílico (cabeza), menor capacidad de adsorción.
- **Influencia del monómero o polímero en el grado de adsorción:** En este caso la interacción entre el polímero y el tensoactivo dependerá básicamente de la polaridad del monómero.

[9]





2.1.1.2.3 Iniciadores.

En química, los iniciadores de radicales son compuestos inestables en agua que se descomponen formando radicales libres. Los iniciadores de radicales se utilizan en procesos industriales tales como la síntesis de polímeros. Ejemplos típicos son moléculas de halógenos, compuestos azo, y peróxidos orgánicos. ^[17]

En las polimerizaciones aumentan sensiblemente la velocidad de reacción (no son catalizadores, ya que éste permanece inalterable durante una reacción) y transfieren la reactividad a las partículas de monómero iniciando una reacción en cadena. ^[17] Figura 2.21.

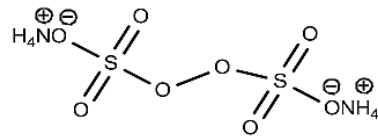


Figura 2.21 (a) Estructura del iniciador Persulfato de Amonio. ^[17]

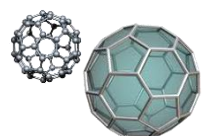
2.1.1.2.3.1 Tipos de iniciadores.

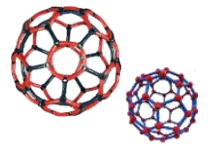
Existen dos formas principales, por la cual son formados los radicales libres para comenzar una polimerización: por escisión hemolítica de un enlace simple o por transferencia de electrones desde un ion o una molécula. ^[17]

La **hemólisis** de un enlace simple es normalmente lograda por acción del calor, existiendo muchos compuestos que sufren termólisis en un rango de temperaturas de 50-100°C. Los iniciadores que sufren **termólisis** más comúnmente utilizados son los **persulfatos**. Como puede verse en la tabla 2.2, la única diferencia entre los distintos iniciadores del tipo persulfato, es el contra-ión. Una diferencia importante entre los distintos persulfatos es su solubilidad, como puede verse en la tabla adjunta, si comparamos los persulfatos de amonio, sodio y potasio. El persulfato de potasio necesita más agua para lograr su disolución resultando, por lo tanto, en que sólo bajas concentraciones de iniciador podrán ser preparadas.

Tabla 2.2 Iniciadores solubles en agua. ^[17]

Iniciadores	Peso Molecular	Solubilidad (g/l H ₂ O, 20°C)
Amonio peroxidisulfato (APS) (NH ₄) ₂ S ₂ O ₈	228.2	620 g/l
Sodio peroxidisulfato (NaPS) Na ₂ S ₂ O ₈	238.1	545 g/l
Potasio peroxidisulfato (KPS) K ₂ S ₂ O ₈	270.3	50 g/l





Los **Iniciadores de peroxodisulfato** muestran esencialmente dos mecanismos de descomposición pH-dependientes. En contacto con el agua se descomponen en sulfato y en fragmento de peroxosulfato.

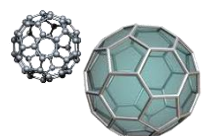
- **Condiciones ácidas:** El fragmento de peroxosulfato es inestable en un medio ácido y por lo tanto se descompone rápidamente en peróxido de hidrógeno y en un fragmento de sulfato.
- **Condiciones básicas:** El fragmento de peroxosulfato es más estable en un medio básico. Se descompone bajo esfuerzo térmico.

Los iniciadores de peróxido comunes (refiriéndose a comunes a los compuestos de azufre con un alto grado de oxidación) pueden combinarse con agentes reductores de manera de comenzar la polimerización ya a bajas temperaturas. Como agregado se puede introducir un catalizador para aumentar la relación de la formación radical. Los iniciadores solubles en agua más usados en laboratorio e industria son sales o persulfatos de potasio, sodio y amonio. ^[12]

2.1.1.2.4 Monómeros.

Los monómeros son los componentes unitarios que van a formar la cadena del polímero a dispersar. Se clasifican en monómeros “duros” y monómeros “blandos” según la T_g del homopolímero o copolímero que forman (tabla 2.3). Los **monómeros duros** presentan una **T_g superior a los 70°C** y están caracterizados por grupos funcionales voluminosos que limitan su capacidad de desplazamiento (por ejemplo, estireno) y cadenas alifáticas cortas (metacrilato de metilo, ácido metacrílico, etc.) mientras que los llamados **blandos** exhiben una **T_g inferior a los 70°C** y presentan estructuras móviles y flexibles (cadenas lineales largas tales como las de los acrilatos de propilo, butilo, hexilo, dodecilo, etc.).

La T_g del polímero es la que determina la temperatura de formación de la película (MFT), y a la vez determinará las características finales del recubrimiento en cuanto a dureza, resistencia al rayado, etc. La elección del monómero adecuado debe ser realizada, no solo teniendo en cuenta que el polímero resultante satisfaga el uso final que se dará al mismo, sino también asegurar la compatibilidad con pigmentos, cargas y asegurar que el látex sea “procesable”. En gran parte, los requerimientos del uso final del polímero son satisfechos por las propiedades del polímero en sí mismo (cadena de monómero). Normalmente las propiedades deseadas del polímero no pueden ser logradas por el uso de un solo monómero, razón por la cual, normalmente son utilizados copolímeros de un monómero blando con un monómero duro, en adecuada proporción, dependiendo de la aplicación. ^[17]



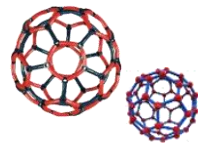


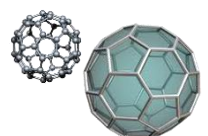
Tabla 2.3 Clasificación de los monómeros según su temperatura de transición vítrea.^[17]

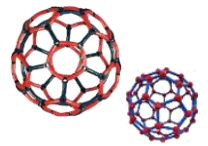
Monómeros Duros	Monómeros Blandos	Monómeros Estabilizantes
Estireno	Ésteres acrílicos	Ácido acrílico
Metil metacrilato	Butadieno	Ácido metacrílico
Cloruro de vinilo	Etileno	Ácido maleico
Vinil acetato	Veova	Ácido fumarico
Vinil propionato		Vinilsulfonato
Acrilonitrilo		Vinilfosfato

2.1.1.2.4.1 Monómeros principales.

Los monómeros más utilizados son estireno, butadieno, acetato de vinilo, **acrilatos** y **metacrilatos**, **ácido acrílico** y cloruro de vinilo, los cuales se mencionan a continuación.

- **Acetato de vinilo (VAM) $\text{CH}_3\text{COOCH}=\text{CH}_2$:** Fue el primer homopolímero utilizado en emulsión acuosa para la fabricación de pinturas, son polímeros duros que necesitan el agregado de plastificante externo, en la actualidad se usan como copolímeros con monómeros más blandos para lograr las características de flexibilidad y resistencia deseadas. T_g del homopolimerizado es de 30°C .
- **Esteres del ácido acrílico $\text{CH}_2=\text{CHCOOH}$ (AB, AE, AM, 2EHA):** Esteres como el metil, etil, n-butil y 2-etilhexil acrilato, son utilizados como monómeros “blandos” (T_g de homopolimerizado -80°C a -50°C) para copolimerización con monómeros “duros” como acetato de vinilo o estireno.
- **Ácido Acrílico ($\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_2$):** El ácido acrílico es incorporado durante la elaboración de recubrimientos acrílicos para además de facilitar la polimerización, mejorar la adhesión y alcanzar solubilidad en agua.
- **Metilmetacrilato ($\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_3$):** A pesar de ser un derivado del ácido acrílico este acrilato forma parte de los “duros” también forma copolímeros con los otros mencionados y su T_g de homopolímero es 105°C .
- **Estireno ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}_2$):** Estireno es ampliamente utilizado como monómero “duro” ($T_g=107^\circ\text{C}$) en copolimerización de polímeros vinílicos puros, con acrilatos. A pesar de tener buenas propiedades su utilización está más bien circunscripta a pinturas interiores, debido a la tendencia a tomar tonos amarillentos cuando estos látex son expuestos a rayos ultravioletas.





- **Butadieno ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$):** Es un monómero “blando”, las propiedades fundamentales que otorga es buena resistencia de impacto y a cambios de temperatura.
- **Acrilonitrilo ($\text{C}_5\text{H}_3\text{N}/\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CN}$):** Contribuye a las propiedades de resistencia a los solventes en sus copolímeros.
- **Veova 10:** Éster vinílico del ácido versático, usado en copolimerización con el acetato de vinilo a fin de disminuir la T_g y aumentar la resistencia hacia la hidrólisis y descomposición UV del copolímero resultante.
- **Di-butilmaleato ($\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_4$):** Otro monómero “blando” muy usado en copolimerización con acetato de vinilo, forma látex que poseen buenas propiedades de resistencia a humedad, ultravioletas y álcalis.

La composición típica de un copolímero para aplicaciones en pinturas consiste en uno a tres monómeros principales para modular las propiedades principales del polímero tales como la temperatura de transición vítrea, en este caso el estireno y el acrilato de n-butílico (Acrilato de butilo). Por lo común, los monómeros estabilizantes se copolimerizan, tales como el ácido acrílico o metacrílico. Para obtener propiedades especiales también se copolimerizan los monómeros de reticulación o aquéllos que producen adherencia. Como lo muestra la tabla 2.4.

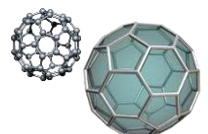
Tabla 2.4 Composición de un típico copolímero para aplicaciones en pinturas.^[11, 17]

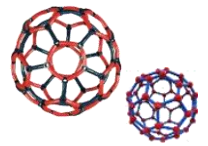
Monómeros	Ejemplos
Monómero duro	Estireno
Monómero blando	Acrilato de butilo
Monómero estabilizante	Ácido acrílico, metacrílico
Monómero reticulante	N-metil acrilamida
Monómero promotor de adhesión	HidroxiEtil Acrilato

2.1.1.2.4.2 Monómeros adicionales.

Además de los monómeros principales del copolímero a sintetizar se agregan otros compuestos en menores cantidades que se integran a la cadena polimérica a fin de mejorar distintas características buscadas en el látex.^[11]

- **Monómeros estabilizadores:** por lo general se busca mejorar la hidrofobicidad del látex con la introducción de sectores polares en el polímero, esto se logra con monómeros que son más polares, por ejemplo **ácido acrílico** cuyas características fueron mencionadas anteriormente, ácido metacrílico, acrilamida, acrilato de sodio.





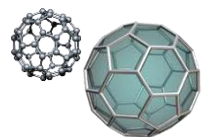
- **Monómeros reticulantes:** se usan para mejorar propiedades mecánicas (dureza y elasticidad), por ejemplo N-metilol acrilamida, entre otros.

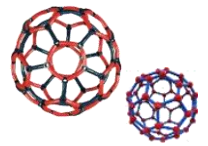
2.1.1.2.5 Post-aditivos.

Finalmente, luego de terminada la polimerización se agregan sustancias para optimizar el perfil de la emulsión:

- Neutralizantes.**
- Biocidas** (para preservar la emulsión del ataque de microorganismos): Los látex y recubrimientos son susceptibles de sufrir contaminación microbiana y consiguiente deterioro. Los látex estireno-butadieno y en menor medida los estireno-acrílicos, son particularmente vulnerables. Para protegerlos de una eventual contaminación, son adicionados biocidas y/o fungicidas. La elección de los mismos dependerá de una serie factores, como pueden ser: pH, contaminación más probable, etc.
- Antiespumantes** (evita que el agregado de los surfactantes produzca espuma excesiva): Deben elegirse en función del tipo de producto formado. Existen básicamente dos tipos de antiespumantes: con base en siliconas y con base en aceites minerales y sílices hidrófugas. La elección de estos productos se hará según la reología del sistema, cuanto mayor sea la viscosidad del producto mayor debe ser la efectividad del antiespumante.
- Coalescentes** (ayudan a la formación del film): En la práctica, la adición de coalescentes reduce la MFT (temperatura de formación del film). El coalescente reduce la Tg del polímero para que éste forme correctamente el film. Después de la evaporación del agua, el coalescente también se evapora, el Tg vuelve a su valor original y mejoran las características físicas de la emulsión.
- Entre otros componentes.** ^[11]

La forma más elemental de producir la polimerización en emulsión es la llamada en **batch**, en la cual **se agregan al reactor todos los ingredientes desde el comienzo, se mantiene la agitación, refrigeración y así la reacción se lleva a cabo**. En los procesos de polimerización, los monómeros utilizados raramente alcanzan conversión completa, por lo que inevitablemente, queda monómero residual en el polímero. La presencia de este monómero no es deseable, debido, entre otros, a su toxicidad (tal es el caso del acrilonitrilo o cloruro de vinilo), u olor desagradable (la presencia de acrilatos y metacrilatos, aún a bajas ppm resulta un gran problema en aplicaciones tales como pinturas de interior), por lo que se hace necesaria la etapa llamada **agotamiento redox o post polimerización**. ^[11, 17]





2.1.1.2 Variables en el proceso de emulsión.

A parte del tipo de monómeros acrílicos que se van a utilizar y de su calidad, también juegan un papel muy importante las diferentes variables de proceso que se tiene que controlar.

El proceso de la polimerización en batch, que es el método más antiguo, se realiza cargando inicialmente en el reactor todos los ingredientes y se utiliza en la obtención de homopolímeros y copolímeros vinílicos de reactividades semejantes para que el polímero tenga una estructura uniforme (por ejemplo: acetato de vinilo y etileno).^[9] La presencia de todo el monómero en el reactor desde el principio del proceso exige un cuidadoso control de la exoterma de la reacción. En esta sección se discutirá el efecto de las siguientes variables: Temperatura, pH, Agitación y dosificación de la cantidad de monómeros (en el caso de **polimerización en semicontinuo**).

2.1.1.2.1 Temperatura.

Una reacción en emulsión puede ser iniciada **a bajas temperaturas** (caso de las **redox o continua**), o a **elevadas temperaturas** (como es el caso de la **polimerización semicontinua**). Generalmente el intervalo de temperaturas en los que se inicia la alimentación por el procedimiento **semicontinuo** (o de alimentación) es **de 70° a 90°C aproximadamente**.^[9]

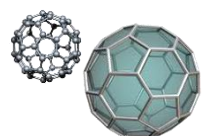
Un incremento en la temperatura fuera de los rangos preestablecidos puede tener diferentes efectos secundarios:

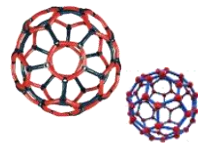
- Aumento de la velocidad de reacción, lo que causará a su vez un incremento del número de partículas. La eficacia del tensoactivo a esa temperatura se verá comprometida, ya que se crearán demasiados centros crecientes para la cantidad de tensoactivo que contiene el reactor.
- Aceleración de la formación de radicales, y por lo tanto, aumento de su concentración. Como resultado más partículas pueden ser formadas en la etapa de iniciación, disminuyendo la media del grado de polimerización (muchas cadenas en crecimiento pero más cortas).

2.1.1.2.2 pH.

El pH que se presente durante el proceso de polimerización es importante, debido a que afecta las siguientes características de la emulsión^[9]:

- **Estabilidad de la emulsión.** Si el **pH** es **demasiado bajo** ciertos **tensoactivos se pueden hidrolizar**, lo que conllevará a una **desestabilización del sistema**. En este caso, los





tensoactivos no iónicos son menos susceptibles a este efecto que los aniónicos (como ya se señaló anteriormente).

- **Efecto directo sobre la viscosidad.** Si neutralizamos una emulsión que contiene grupos ácidos en su interior, veremos cómo se forman partículas de gel o incluso la emulsión entera puede llegar a gelificar. El cambio de pH ha facilitado la desestabilización de las partículas liberando al exterior el polímero formado.
- **Eficacia del sistema iniciador.** Los persulfatos, por ejemplo, son disociados mediante una reacción autocatalítica debida a la formación de iones hidrógeno (bajo pH), de la misma manera el sistema redox formado por persulfato-amónico y sulfato de bisulfito de hierro (II) actúan mucho mejor a pH bajos (lo que se consigue con una acidificación previa del reactor).
- **Copolimerización de los monómeros solubles en agua.** Por ejemplo, ácidos como el ácido acrílico o el metacrílico experimentan una mayor copolimerización si el medio acuoso tiene un pH bajo.

2.1.1.2.3 Agitación.

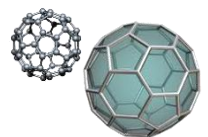
La agitación tiene un peso específico elevado en el proceso de una reacción de polimerización en emulsión ^[9]:

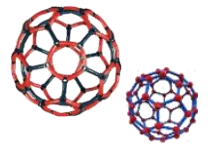
- Se debe conseguir **una buena agitación** del sistema reactor si se desea conseguir que los **monómeros se distribuyan de forma homogénea** a través del medio como **pequeñas gotitas**.
- Si un tensoactivo no puede ser disuelto apropiadamente y distribuido a través del medio en el que se encuentra, su eficacia se verá seriamente comprometida. Síntoma de esa **insuficiente agitación es la aparición de gran cantidad de sedimentos**, y en algunas ocasiones acompañados de un valor de absorbancia elevado (indicativo de una ineficaz dispersión).
- Por otro lado, **una excesiva agitación** puede **comprometer la estabilidad de las partículas, causando coagulación y sedimentación**.

2.1.1.2.4 Velocidad de dosificación del monómero.

2.1.1.2.4.1 Impacto sobre la viscosidad.

En las **emulsiones de tipo semi-continuo**, el reactor contiene una baja concentración de polímero en el inicio de la alimentación. En ese punto del proceso se ha transferido previamente **el seed o semilleo** (llamando semilla a un porcentaje dado del total de la emulsión) desde el tanque





de alimentación al reactor, y se ha hecho reaccionar convenientemente de manera que los sólidos que presentan son aproximadamente del 10-15%.^[9] Bajo estas circunstancias, el contenido del reactor tendrá una baja viscosidad, es entonces cuando la transferencia de calor a la pared del reactor es óptima. Cuanto más monómero es dosificado desde el tanque de alimentación, el contenido en sólidos irá aumentando gradualmente hasta acercarse al contenido de sólidos teórico (figura 2.22).

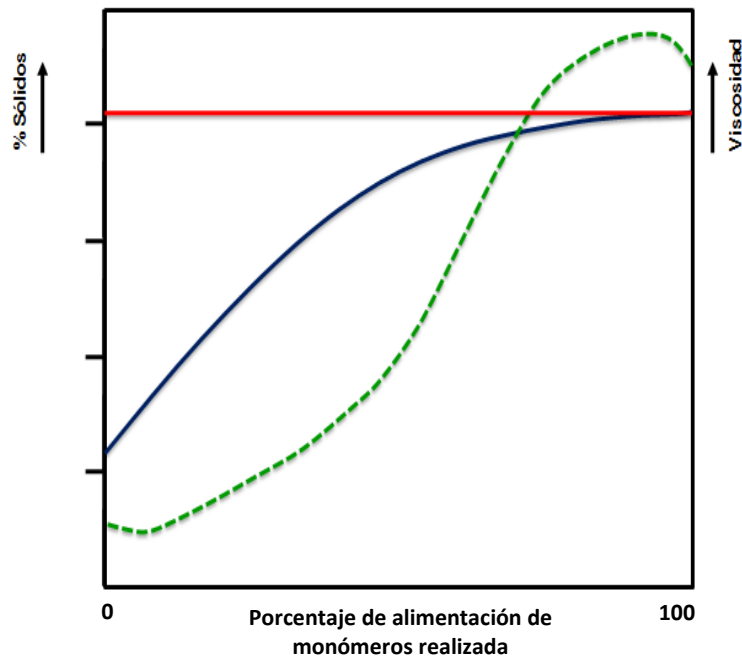
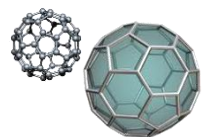
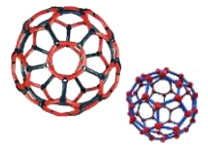


Figura 2.22 Representación gráfica del progreso de la relación sólidos-viscosidad en una reacción de polimerización en emulsión.^[9]

Durante la dosificación, la viscosidad se incrementa gradualmente (mayores partículas por unidad de volumen, más interacción entre partículas debida a la repulsión electroestática o al contacto esteárico entre partículas). Si las **partículas poliméricas** son **aproximadamente del mismo tamaño, la viscosidad aumentará** una vez que el contenido de sólidos se haya alcanzado en cada una de ellas. Bajo estas circunstancias, un contenido de sólidos de aproximadamente **50%** es el máximo porcentaje alcanzable bajo esas condiciones; de lo contrario **un aumento de sólidos incrementará el riesgo de gelificación** en el reactor.^[9]

Parece claro que la eficacia de la agitación en el reactor disminuirá a medida que la viscosidad aumenta, lo que afectará a la transferencia de calor y a la homogeneidad del contenido del reactor. Como consecuencia pueden aparecer en el reactor diversos problemas, entre los que cabe destacar: inestabilidad, reflujo extra, separación monómero-agua, gelificación, etc. Todos ellos pueden afectar a la calidad final del producto en mayor o menor grado.





2.1.1.2.4.2 Temperatura de reacción.

Durante la dosificación de monómeros, en una reacción de polimerización en emulsión que progresa satisfactoriamente, se mantiene cierto equilibrio entre el calor de polimerización que se genera y aquel que se elimina vía las paredes del reactor. ^[9]

- Si la **dosificación es demasiado pequeña**, la cantidad de calor generado en la reacción será menor que el calor eliminado por las paredes. Como consecuencia se puede producir una inhibición de la reacción, efecto que se compensa mediante el aporte de vapor a través de las paredes del reactor; esta solución genera contaminación y aparición de sedimentos.
- Si por el contrario la **dosificación es demasiado elevada**, la cantidad de calor generado en la reacción será mayor que el calor eliminado a través de las paredes, y por lo tanto la temperatura de la reacción aumentará por encima de los límites óptimos y seguros. Como consecuencia aparecerá una serie de problemas tales como, menor peso molecular, ebullición, excesivo reflujo, aumento de presión en el reactor, etc.

Así pues, la dosificación de monómeros es una importante variable en la reacción sobre la cual se ha de prestar especial atención, particularmente en el desarrollo de polímeros en emulsión en semi-continuo.

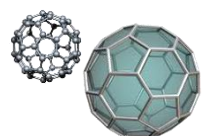
2.2 Pinturas, Recubrimientos y Látex.

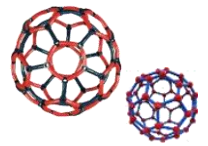
Una vez realizado una pequeña descripción del mundo de la síntesis y características de los polímeros, es necesario enfocarnos a la aplicación que tendrán las emulsiones que se sintetizaran, la cual será por supuesto como recubrimiento. Más aun es importante destacar la diferencia entre recubrimiento, pintura y látex acrílico, que se dan a continuación.

Las pinturas y recubrimientos se presentan en forma líquida, en pasta y en polvo, los cuales son aplicados a superficies en capas de un espesor dado. De esta forma las películas se adhieren a la superficie del sustrato. ^[18]

Un recubrimiento debe cumplir con muchos requisitos, uno de ellos es proteger el sustrato contra la corrosión, erosión, y daños mecánicos, entre otros. Un recubrimiento “o pintura líquida es una mezcla heterogénea de productos que una vez aplicada y seca se transforma en una película continua sin pegajosidad y con las características para las que se ha sido concebida”. ^[19] Sin en cambio se debe tener en cuenta las definiciones de pintura, recubrimiento y látex como se menciona a continuación.

*“Recubrimiento es un término general que denota un material que es aplicado a una superficie, mientras que **pintura** indica un material pigmentado. ^[18] **Látex** es la*





denominación común de los polímeros obtenidos mediante polimerización en emulsión, y son dispersiones coloidales de partículas muy pequeñas de polímero en un medio continuo.”^[18]

2.2.1 Recubrimientos acrílicos.

Un recubrimiento **acrílico** es una clase de pintura que contiene un material plastificado, pintura de secado rápido, en la que los pigmentos están contenidos en una emulsión de un **polímero acrílico**, por lo tanto los acrilatos son una familia de polímeros que pertenece a un tipo de polímeros vinílicos (figura 2.23). Los monómeros acrilato son ésteres que contienen grupos vinílicos, es decir, dos átomos de carbono unidos por una doble ligadura, directamente enlazados al carbono del carbonilo.

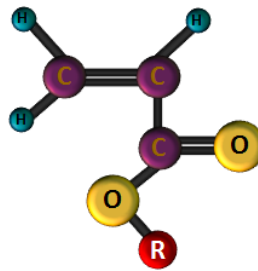
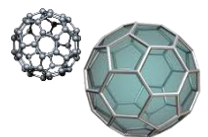


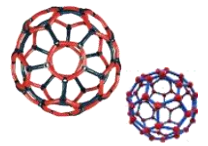
Figura 2.23 Ésteres acrílicos con grupos vinílicos.^[20]

A manera de reseña el uso de ésteres acrílicos como bloques de construcción para los polímeros de mayor importancia industrial comenzó con la experimentación de Otto Röhm.^[20] La preparación del primer registro de bloque de construcción básico para los polímeros de éster acrílico, ácido acrílico, tuvo lugar en 1843; esta síntesis se basó en la oxidación de la acroleína, en donde los primeros derivados de ácido acrílico que se obtuvieron fueron acrilato de metilo y acrilato de etilo. Aunque estos dos monómeros se sintetizaron en 1873, su utilidad en el área de polímeros no fue descubierto hasta 1880, cuando el químico suizo Georg W.A. Kahlbaum polimerizó acrilato de metilo y probó su estabilidad térmica. La producción comercial de polímeros de éster acrílico por Röhm and Haas Co, en Darmstadt, Alemania, comenzó en 1927.^[20]

2.2.1.1 Propiedades generales de los monómeros acrílico-éster.

La estructura de los monómeros acrílico-éster está representado por la figura anteriormente citada, en donde, el sustituyente R sobre el grupo éster domina las propiedades de los polímeros formados. Este grupo R de la cadena lateral transmite una amplia gama de propiedades a los polímeros éster acrílicos que se utilizan en aplicaciones que van desde pinturas a adhesivos, modificadores de hormigón y espesantes.^[20]



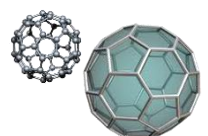


Las pinturas que contienen emulsiones acrílicas como aglutinantes se han conocido desde la década de 1930's. Ellos son ahora una de las clases más grandes de productos en el sector de pinturas y recubrimientos. Los poliacrilatos como aglutinantes constan de copolímeros de ésteres de acrilato y metacrilato. Otros monómeros insaturados (por ejemplo, estireno y viniltolueno) también se pueden incorporar, pero por lo general, en menor medida. Como se mencionó anteriormente la elección de monómeros adecuados permite una amplia variación de las propiedades físicas y químicas del polímero resultante. Algunas ventajas que presenta el uso de monómeros acrílicos son ^[18]:

- 1) Los poliacrilatos son ligeramente atacado por sustancias químicas, y confieren un alto grado de resistencia a las pinturas.
- 2) Los poliacrilatos son incoloros, transparentes, y no de color amarillo, incluso después de estrés térmico prolongado.
- 3) Los poliacrilatos no absorben longitudes de onda por encima de 300 nm y por tanto no son degradados por la radiación UV (como siempre que no contengan estireno o compuestos aromáticos similares).
- 4) Los poliacrilatos no tienen dobles enlaces inestables.
- 5) Los poliacrilatos tienen excelente brillo y retención de brillo.
- 6) Los acrilatos, y especialmente metacrilatos son estables a la hidrólisis. ^[18]

Las siguientes propiedades del recubrimiento pueden ser atribuidas a los monómeros individuales. **Metacrilato de metilo** promueve la resistencia a la intemperie, resistencia a la luz, dureza, brillo y retención del brillo. El estireno aumenta la dureza y resistencia al agua, productos químicos, pero reduce la resistencia a la luz y la retención del brillo. **Acrilatos de alquilo** y metacrilatos de alquilo imparten flexibilidad y la hidrofobicidad, mientras que el **ácido acrílico** y ácido metacrílico mejorar la adhesión a los metales. ^[18] A continuación se describen en general algunas propiedades importantes de los monómeros acrílicos.

Temperatura de transición vítrea: Afecta a la adhesión, el escamado y pelado del substrato, la formación de grietas, y la resistencia al impacto. ^[18] La temperatura de transición vítrea (T_g) describe la temperatura aproximada por debajo de la cual aparece una rigidez segmentaria. Si, por otra parte, se eleva la temperatura a la que se expone una película por encima del rango de transición vítrea, la película de polímero se vuelve suave y elástica. ^[20] Los valores de T_g para homopolímeros más comunes de ésteres acrílicos se enumeran en la Tabla 2.5.



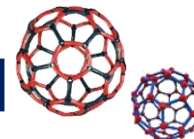


Tabla 2.5 Propiedades físicas de polímeros acrílicos. ^[20]

Polímeros	Formula del monómero molecular	Tg °c	Densidad g/cm ³
Acrilato de metilo	C ₄ H ₆ O ₂	6	1.22
Acrilato de etilo	C ₅ H ₈ O ₂	-24	1.12
Acrilato de propilo	C ₆ H ₁₀ O ₂	-45	-
Acrilato de isopropilo	C ₆ H ₁₀ O ₂	-3	1.08
Acrilato de n-butilo	C ₇ H ₁₂ O ₂	-50	1.08
Acrilato de sec-butilo	C ₇ H ₁₂ O ₂	-20	-
Acrilato de isobutilo	C ₇ H ₁₂ O ₂	-43	-
Acrilato de tert-butilo	C ₇ H ₁₂ O ₂	-43	-
Acrilato de hexilo	C ₉ H ₁₆ O ₂	-57	-
Acrilato de heptilo	C ₁₀ H ₁₈ O ₂	-60	-
2-Acrilato de heptilo	C ₁₀ H ₁₈ O ₂	-38	-

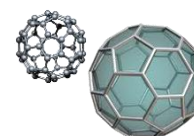
Peso molecular. Las propiedades de los polímeros de éster acrílico mejoran a medida que aumenta el peso molecular. Las propiedades físicas de los polímeros son principalmente determinadas por el peso molecular y composición química. Sin embargo, el peso molecular del polímero también influye en la viscosidad y solubilidad. La facilidad de procesamiento de los polímeros depende de su viscosidad y su solubilidad, en donde los polímeros de alta viscosidad y pobre solubilidad tienden a aumentar la dificultad y el costo de procesamiento. ^[20]

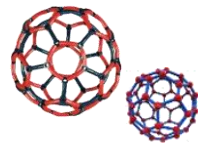
Propiedades mecánicas y térmicas. Las propiedades mecánicas y térmicas de un polímero dependen en gran medida la naturaleza de los grupos éster de cadena lateral de sus monómeros compuestos. Con H como una cadena lateral, el ácido poli (acrílico) es un material frágil a temperatura ambiente, que es capaz de absorber grandes cantidades de agua.

El primer miembro de la familia éster acrílico, poli (acrilato de metilo), es un material duro de formación de película a temperatura ambiente. El siguiente material de mayor longitud de la cadena, el poli (acrilato de etilo), es más suave, más elástico y más fácil de extender. Poli (acrilato de butilo) es considerado táctico a temperatura ambiente y es capaz de servir como un material adhesivo. La información sobre estos homopolímeros se resume en la Tabla 2.6. ^[20]

Tabla 2.6 Propiedades físicas de monómeros acrílicos. ^[20]

Acrilatos	Peso molecular	Punto de inflamación °C	Solubilidad en agua g/100g H ₂ O	Calor de evaporación J/g	Calor específico J/g
Metil	86	10	5	385	2.01
Etil	100	10	1.5	347	1.97
N-butil	128	39	0.2	192	1.92
Isobutil	128	42	0.2	297	1.92
t-butil	128	19	0.2		





2.2.2 Peso Molecular, Tamaño de Partícula y Porcentaje de sólidos.

Las emulsiones acrílicas consisten sólo en homopolímeros o a veces en copolímeros obtenidos a partir de monómeros acrílicos; se caracterizan por su buena resistencia química y a la exposición en exteriores. Tienen por lo general una apariencia que va de opaca a lechosa.

Las **propiedades están determinadas por el peso molecular medio, la distribución del peso molecular y la temperatura de transición vítrea (T_g)**; esta última es en realidad un pequeño rango de temperatura para la mayoría de los polímeros en el que la estructura amorfa viscosa o similar a un caucho evoluciona hacia un estado quebradizo característico de un vidrio.

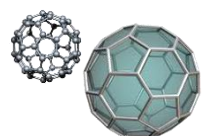
El **peso molecular y su distribución** dependen de las variables de polimerización; bajos valores (1000 a 3000) se emplean en pinturas para altos sólidos y de algunas decenas de mil para pinturas convencionales. ^[21]

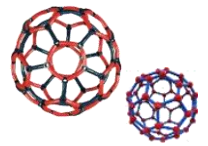
Los **polímeros acrílicos** utilizados en **soluciones típicas de recubrimientos** son de un **peso molecular substancial alrededor de 200,000**. Esta característica los coloca entre los recubrimientos poliméricos industriales de mayor peso molecular, algunos ejemplos de polímeros de bajo peso molecular son la dextrina y goma laca. El peso molecular debe ser suficiente para hacer al recubrimiento seco, fuerte y duradero. Esta escala de peso molecular es suficientemente grande para que un recubrimiento acrílico en solución sea más difícil de manejar en una brocha o cepillo en lugar de un recubrimiento en base goma laca, por ejemplo, a menos que se diluya en gran medida con disolvente. ^[22]

El **tamaño de partícula** de las emulsiones más habituales es de 50-1000 nm (PM mayor a 100,000). El comportamiento de la viscosidad usualmente muestra un comportamiento pseudoplástico (shear thinning; newtoniano: independiente del esfuerzo de corte que se aplique; tixotrópico: comportamiento dependiente del tiempo; influencia del esfuerzo de corte previo). ^[11] Generalmente el contenido **de sólidos de los látex acrílicos** es del **40-60 %**. Se ha ido aumentando progresivamente la concentración, para reducir los costos de transporte y disminuir el tiempo de secado de los productos formulados. Tabla 2.7.

Algunos ejemplos de las aplicaciones de recubrimientos acrílicos basados en el peso molecular son:

- i. Para el **repintado de automotores** (la T_g debe ser elevada para resistir altas temperaturas, el peso molecular debe presentar valores entre 100,000 y 300,000 y el balance en la composición de monómeros duros y blandos debe ser adecuado) por su





excelente comportamiento a la intemperie, secado rápido, dureza mecánica, estabilidad de color y brillo.

- ii. Para **mampostería y pisos** (la Tg se selecciona según la temperatura ambiente, el peso molecular debe estar comprendido entre 20,000 y 50,000 y los monómeros seleccionados deben conducir a una relación adecuada de dureza/flexibilidad) debido a que se pueden ajustar diversas propiedades de la película según los requerimientos particulares tales como resistencia a la radiación UV y a los agentes químicos (limpiadores alcalinos, etc.).^[21]

Tabla 2.7 Características de una emulsión acrílica.^[21]

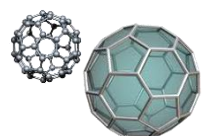
Rasgos	Emulsión Acrílica
Apariencia	Opaco.
Carácter	Partículas discretas consistentes de macromoléculas enrolladas.
Peso Molecular	> 100,000.
Tamaño de Partícula	> 0.1 μm .
Viscosidad	Baja, independiente del Peso Molecular.
Contenido de Sólidos	Alto.

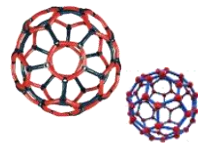
2.2.3 Temperatura mínima de formación de película. (MFT).

La temperatura de transición vítrea Tg de un polímero indica la temperatura en °C por debajo de la cual el polímero seco es sólido y por encima de la cual el polímero es líquido. Al secarse una dispersión a una temperatura mayor que la Tg obtendremos una película homogénea y transparente. En la práctica observamos que la temperatura mínima de formación de película (usualmente abreviado con MFT y en inglés MFFT) está unos grados por debajo de la Tg. Esto es debido a que el agua y los emulsionantes de la dispersión plastifican el polímero y bajan la Tg con diferencias de varios grados centígrados. A temperaturas por debajo del MFT se encuentra el polímero solidificado en cada partícula, y al secarse la dispersión no presenta proceso de filmificación y el polímero se presenta en forma de polvo y no puede difundir o fluir de una partícula a otra, quedando sin ninguna característica ligante. Los valores más comunes de MFT de las dispersiones se encuentran en la tabla 2.8.^[23]

Tabla 2.8 La MFT de dispersiones plásticas y sus aplicaciones.^[23]

MFT en °C	Aplicaciones
40 – 80	Dispersiones para recubrimientos de tejas de fibrocemento en aplicaciones industriales con secado forzado.
20 – 40	Dispersiones para esmaltes acrílicos y recubrimientos de madera con resistencia al blocking.
10 – 20	Dispersiones estándar para pinturas y recubrimientos.





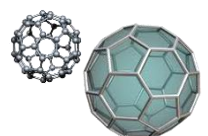
5 – ≈ 0	Dispersiones para recubrimientos ecológicos libres de disolvente.
-10 – -5	Dispersiones elásticas para recubrimientos impermeables.
-35 – -20	Dispersiones elásticas para impermeables y saneamiento de fachadas.

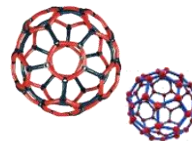
2.2.4 Aplicaciones y usos.

Los recubrimientos pueden servir para permitir que la superficie tratada cumpla una serie de funciones. Por ejemplo:

- 1) La impresión de texto o motivos decorativos tales como en papel, telas o materiales de envoltura flexibles.
- 2) Permitir que la superficie adquiera propiedades autoadhesivas tales como las cintas, placas de identificación o material de embalaje.
- 3) Conferirle a la superficie propiedades adhesivas al fundirse, tales como en el caso de sellos de vacío y sellos mediante aplicación de calor.
- 4) Recubrimientos "desprendibles" tales como la cobertura de una cinta adhesiva doble o adhesivos de vinilo.
- 5) Recubrimientos con baja energía de superficie para funcionar como superficies no adherentes.
- 6) Propiedades ópticas tales como tinte, color, anti-reflexión, y holografías.
- 7) Fotosensitividad tales como en películas o papeles de fotografía.
- 8) Propiedades electrónicas tales como pasivado o conducción como en el caso de circuitos flexibles.
- 9) Propiedades magnéticas (en medios magnéticos) tales como cintas de grabación de cassettes y discos de memoria (floppy).
- 10) Recubrimientos resistentes al agua o a prueba de agua, por ejemplo para telas o papel.

“Son realizados para mejorar algunas propiedades o cualidades de la superficie”, tales como las que se muestran en la figura 2.24.





“Es el estudio de las propiedades de los materiales con tamaño de partícula inferior a 100 nm.” [26]

La investigación en nanocompuestos poliméricos ha experimentado un crecimiento explosivo en los últimos años. La perspectiva de una tecnología sobre nuevos materiales que puedan funcionar como una **alternativa de bajo costo** para los compuestos de **alto rendimiento** ha probado ser irresistible para la industria y los investigadores en todo el mundo. [25]

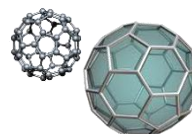
Las aplicaciones de la nanotecnología en los recubrimientos han mostrado un notable desarrollo, este es el resultado de dos factores principales: 1) *una mayor disponibilidad de materiales a escala nanométrica, como los distintos tipos de nanopartículas*, y 2) *los avances en los procesos que pueden controlar la estructura del recubrimiento en la nanoescala*.

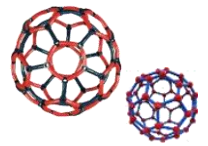
Es así que los recubrimientos juegan uno o más de tres papeles claves en las aplicaciones anteriormente citadas en la tabla 2.9, los cuales son: 1) *mejorar la estética del producto*, 2) *proteger el sustrato de una amplia gama de abusos* (por ejemplo, los daños debidos al rayado o impacto, corrosión, intemperie, e incrustación biológica), y 3) *proporcionar una funcionalidad especializada para el producto* (por ejemplo, la conductividad, el aislamiento, repelencia al agua, y la reflexión del calor, etc.). [2] La combinación controlada de coloides de compuestos inorgánicos y orgánicos es de interés creciente, ya que permite a los químicos crear nuevos materiales nanoestructurados con inusual morfología, composición y propiedades procedentes de los bloques existentes.

2.3.1 Introducción y campo de aplicación.

La incorporación de materiales inorgánicos en polímeros es de considerable interés teórico y experimental en las comunidades de polímeros e ingeniería.

No sólo pueden estos sólidos inorgánicos (los cuales se mencionaran más adelante) proporcionar mejores propiedades físicas tales como rigidez, resistencia mecánica, inercia química, resistencia térmica, y propiedades ópticas (transparencia, opacidad), pero también pueden contribuir de manera significativa a la reducción de costos. Aunque la adición de minerales para mejorar el rendimiento polimérico e impartir propiedades físicas y reológicas es común en la producción de plásticos modernos y en muchas formulaciones industriales (alimentos, tintas, pinturas, adhesivos, recubrimientos de papel, textiles, películas fotográficas, farmacéutica y cosmética), el notable progreso científico en la capacidad de fabricar, manipular, y montar los compuestos orgánicos e inorgánicos en la escala nanométrica ha revolucionado la forma en que estos materiales compuestos se elaboran, cuyo objetivo es planteado en esta investigación.

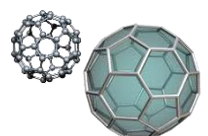




Los látex Orgánico/Inorgánico (O/I) son ejemplos típicos de materiales nanocompuestos que combinan los mejores atributos de los sólidos inorgánicos con el procesamiento y el manejo de las ventajas de los polímeros orgánicos. Los enormes avances que se han logrado en química inorgánica permiten hoy en día la síntesis de nanopartículas de metales nobles, óxidos metálicos y semiconductores con excelentes propiedades electrónicas, ópticas, magnéticas, o catalíticas en grandes cantidades mediante la descomposición térmica, la hidrólisis, la reducción y otros procesos químicos en solución. ^[26]

Por otro lado, los látex sintéticos han despertado un interés creciente en el siglo pasado, y (poliestireno (PS), cloruro de polivinilo (PVC), policloropreno conocido como Neopreno, etc.) grandes cantidades de polímeros de gran consumo se fabrican en forma de dispersiones acuosas. La combinación de ambos materiales en una única partícula nanoestructurada es de obvio beneficio para ambas comunidades académicas e industriales. Dada la extensa variedad de materiales inorgánicos ahora comercialmente accesibles [arcilla, metales, sílice, óxido de titanio, alúmina, óxido de circonio, óxido de hierro, etc.] tabla 2.10, las posibles combinaciones de polímeros orgánicos y nanopartículas inorgánicas, y por lo tanto la confeccionabilidad de sus propiedades y prestaciones, es esencialmente infinito. Además, las propiedades de estos materiales coloidales de dos fases no sólo dependen en la naturaleza química de los componentes constitutivos orgánicos e inorgánicos, sino también puede beneficiarse enormemente de la capacidad de diseñar nanoestructuras de partículas. Las estructuras obtenidas son de particular interés para las tecnologías de encapsulación, la administración de fármacos, o como pigmentos para la industria de la pintura. Por lo tanto, mediante el control de la morfología de las partículas compuestas a través de métodos apropiados y condiciones de reacción, pueden surgir propiedades completamente nuevas otorgadas a las nanopartículas sintetizadas. Muchas estrategias se han reportado para la elaboración de estos nanocompuestos coloidales incluyendo heterocoagulación, técnicas de montaje capa por capa, y la polimerización in situ. ^[26]

Con el fin de evitar la superposición con críticas anteriores, se centrará principalmente sobre la síntesis y propiedades de látex compuestos O/I elaborados por polimerización en emulsión, un proceso que es ampliamente empleado industrialmente para la fabricación de una variedad de productos tales como pinturas, adhesivos, modificadores de impacto, entre otros. ^[2]



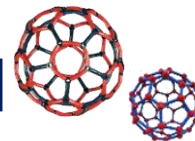


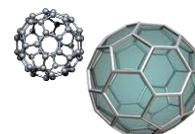
Tabla 2.10 Algunas partículas inorgánicas de interés y ejemplos de sus potenciales aplicaciones de uso final. ^[26]

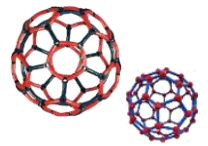
Material Inorgánico	Formula Química	Aplicación Potencial
Óxidos		
Silica	SiO ₂	Pinturas, Plásticos
Dióxido de Titanio	TiO ₂	Pinturas
Óxido de Hierro	Fe ₃ O ₄ / Fe ₂ O ₃	Biomedicina, Catálisis
Óxido de Zinc	ZnO	Pinturas, Electrónicos
Alumina	Al ₂ O ₃	Recubrimientos
Metales		
Oro	Au	Óptica, Biomedicina
Plata	Ag	Óptica, Biomedicina
Paladio	Pd	Catálisis
Cobre	Cu	Catálisis
Semiconductores no óxidos		
Seleniuro de Cadmio	CdSe	Óptica, Biomedicina
Sulfuro de Cadmio	CdS	Óptica, Biomedicina
Aluminosilicatos		
Montmorilonita	-	Plásticos, Pinturas
Laponita	-	Plásticos, Pinturas

2.3.2 Nanopartículas, interacción e historia en los materiales.

La transición de micropartículas a las nanopartículas ha conducido a un cambio de numerosas propiedades físicas. Dos de los principales factores de estos cambios, son el aumento de la relación de área superficial a volumen y el tamaño de la partícula. El aumento de la relación superficie-área-volumen, es gradual ya que la partícula se hace más pequeña, esto conduce a un creciente dominio del comportamiento de los átomos en la superficie de la partícula sobre la de aquellos en el interior de la partícula. Esto afecta tanto a las propiedades de la partícula en el aislamiento y su interacción con otros materiales. La gran superficie es un factor crítico en el rendimiento de la catálisis y estructuras tales como electrodos, permitiendo la mejora en el rendimiento de tecnologías tales como celdas de combustible y baterías. La gran superficie de las nanopartículas también resulta en una gran cantidad de interacciones entre los materiales mezclados en nanocompuestos, dando lugar a propiedades especiales tales como mayor resistencia química y resistencia al calor, entre otras. Adicionalmente, las nanopartículas tienen dimensión por debajo de la longitud de onda crítica de la luz, lo que las hace transparentes, característica que las hace muy útiles para aplicaciones de envasado, en cosméticos y pinturas.

Las nanopartículas se han utilizado durante mucho tiempo, probablemente el uso más temprano, está en esmaltes de porcelana de la dinastía china. Una taza romana, llamada la copa de Licurgo (figura 2.25), utilizaba racimos nanométricos de oro para crear diferentes colores,





dependiendo de si se ilumina desde la parte delantera o en la parte posterior. La causa de este efecto no era, por supuesto, conocido por aquellos que lo explotaban. El negro de carbón o de humo es el más famoso ejemplo de un material de nanopartículas que se ha producido en grandes cantidades durante décadas. Alrededor de 1,5 millones de toneladas del material se produce cada año.

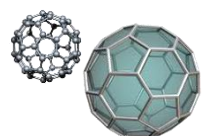


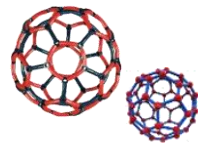
Figura 2.25 Copa de Licurgo, diferentes colores, dependiendo de si se ilumina desde la parte delantera o en la parte posterior.^[26]

La nanotecnología, sin embargo, trata de forma deliberada y conscientemente la explotación de la naturaleza de los materiales a nanoescala, lo que para muchos, no incluyen el uso de negro de carbón o de humo como un material de la nanotecnología. Sin embargo, la nueva producción y capacidad de análisis a escala nanométrica y los avances en la comprensión teórica del comportamiento de los nanomateriales sin duda significa que la nanotecnología puede ser aplicada a la industria de negro de humo.^[26]

Las nanopartículas están hechas de una variedad muy amplia de materiales, el más común de la nueva generación de cerámica nanopartículas, que han sido divididas en óxidos de metales, tales como el óxidos de titanio, zinc, aluminio y hierro, por nombrar unos pocos, y nanopartículas de silicato (silicatos, u óxidos de silicio), generalmente en forma de hojuelas de arcilla a nanoescala. De acuerdo con las definiciones más ampliamente aceptadas, por lo menos una de sus dimensiones debe ser menor que 100 nm, pero algunas aplicaciones nuevas e interesantes utilizan partículas de unos pocos cientos de nanómetros, por lo que este trabajo no será excesivamente estricto sobre el límite de 100 nm. Las nanopartículas de metal y nanopulvos de óxido de metal tienden a ser aproximadamente del mismo tamaño en las tres dimensiones, con unas dimensiones que van desde dos o tres nanómetros hasta unos pocos cientos (uno podría esperar que esas partículas finas puedan quedarse suspendidas en el aire pero en realidad al depositarse en un polvo muy fino, debe ser unidos por fuerzas electrostáticas).^[26]

Las nanopartículas de silicato que se utilizan actualmente, son hojuelas de alrededor de 1 nm de espesor y de 100 a 1000 nm de diámetro. Se han producido desde hace muchos años, siendo montmorillonita la más utilizada, esta tienen su estructura aluminosilicato en capas. Las nanopartículas pueden incorporarse en un polímero ya sea durante la polimerización o por





compuestos de fusión (mezcla con plásticos termoestables, plástico que solo procesado una sola vez, ya que quedan fijados por calor, y no puede ser refundido. En cambio los termoplásticos por el contrario, puede ser repetidamente ablandados por calentamiento).

Las nanopartículas metálicas pueden ser inducidas a fundirse en un sólido, sin fusión (proceso de sinterización) a temperaturas más bajas, que para las partículas más grandes, dando lugar a recubrimientos mejorados y más fáciles de crear, en particular en aplicaciones electrónicas tales como condensadores. Las nanopartículas de óxidos metálicos también se pueden utilizar para crear capas delgadas, cristalinas o amorfas.^[26]

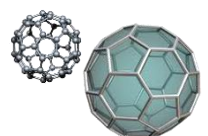
Las nanopartículas cerámicas, como las nanopartículas metálicas, también se pueden formar en recubrimientos o en materiales a granel a temperaturas más bajas, que en su contraparte lo no nano, reduciendo los costos de fabricación. Por ejemplo los cables superconductores se han hecho de nanopartículas cerámicas, creando un material que es relativamente flexible en donde los materiales cerámicos tradicionales son demasiado frágiles. Un área muy activa de investigación y desarrollo de nanopartículas rodea su uso para hacer recubrimientos nanocristalinos. Por ejemplo las cerámicas nanocristalinas ya están en uso por la marina de los EE.UU.

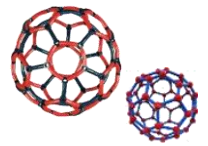
A pesar de que los óxidos metálicos y nanopartículas de silicato constituyen la mayoría de las nanopartículas con aplicaciones actuales y previstas, hay otros también. Una sustancia llamada chitosán, se ha utilizado en acondicionadores para el cabello y cremas para la piel, se ha hecho en forma de nanopartículas y el proceso fue patentado a fines de 2001. Estas nanopartículas mejoran la absorción.^[27]

Las nanopartículas son generalmente transferidas a una dispersión o suspensión líquida para facilitar la transformación industrial. Dependiendo del proceso de aplicación industrial final se elige el tipo de disolvente ya sea sistemas a base de agua, solventes con baja temperatura de evaporación, así como más viscosos.

Algunos usos de las nanopartículas son:

- 1) Películas delgadas de nanopartículas puras:** Puede ser procesado a través de las dispersiones de agua o base disolvente. Espesores: 10 nm - 10 micras.
- 2) Recubrimientos poliméricos:** Si tiene un sistema existente de recubrimiento polimérico que puede equiparse con nanopartículas para propiedades nuevas o mejoradas. La aplicación industrial es muy sencilla.





- 3) **Dispersiones de nanopartículas líquidas:** Hasta un 50% en peso de contenido de nanopartículas en cualquier disolvente dado. ^[27]

2.3.3 Morfología y características de los Nanorellenos.

Ya que los nanocompuestos son considerados como uno de la familia de los nanomateriales, donde un nanorelleno es dispersado en una matriz o una fase. Las otras familias son principalmente materiales nanoestructurados en superficie, de múltiples capas o volumen. Un nanocompuesto es un material sólido multifase donde una de las fases tiene uno, dos o tres dimensiones de menos de 100 nm. Los nanocompuestos pueden ser distribuidos de acuerdo a las nanorellenos, según la clasificación de la referencia 27, se destacan en la figura 2.26.

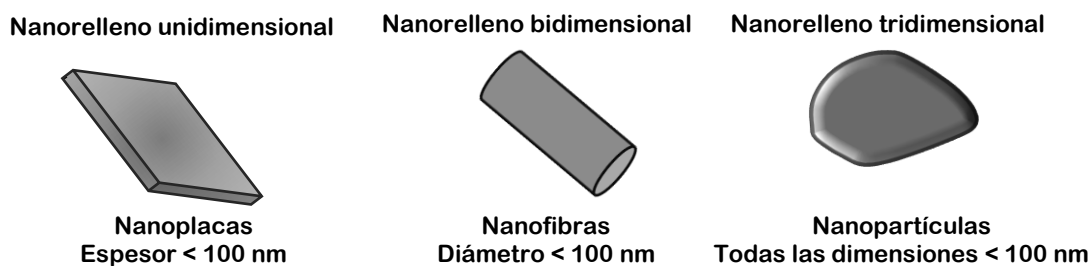


Figura 2.26 Nano-rellenos utilizados para nanocompuestos. ^[27]

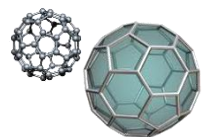
- **Nanorelleno unidimensional:** en forma de placas, láminas y / o conchas;
- **Nanorelleno bidimensional:** los nanotubos y nanofibras cuyo diámetro es inferior a 0,1 micras;
- **Nanorelleno tridimensional:** nanopartículas isodimensional como perlas de sílice nanométricas.

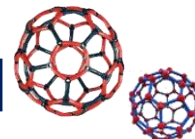
Los nanorellenos se introducen en el polímero a tasas de 1% a 10% (en peso). Estos son incorporados, al igual de que los micro rellenos y aditivos tradicionales, y, finalmente, a las fibras de refuerzo, tales como fibras de vidrio, de carbono o de aramida. Los diversos nanorellenos utilizados se describen en los siguientes párrafos. ^[27]

2.3.4 Nanorellenos de interese en matrices poliméricas.

2.3.4.1 Nanoarcillas.

Los rellenos en forma de nanoplaca, pueden ser arcillas naturales o sintéticas, así como fosfatos de metales de transición, son los más ampliamente utilizados, debido a su abundancia natural y su muy alto factor de forma. Los nanocompuestos a base de arcilla generan una mejora general en el rendimiento físico. Los más ampliamente utilizados son los filosilicatos (esmeclitas). Tienen una estructura cristalina en forma de concha de espesor nanométrico. Las arcillas se clasifican de acuerdo con sus estructuras cristalinas y también a la cantidad y posición de los iones





dentro de la malla elemental. La malla primaria o primitiva es el patrón geométrico atómico más simple, lo cual es suficiente para la duplicación de la red cristalina, mediante la repetición de sí misma indefinidamente en las tres direcciones. La Tabla 2.11 presenta los diversos tipos de nanoarcillas naturales y sintéticas disponibles y utilizados como rellenos en polímeros.

Tabla 2.11 Tipos de nanoarcillas naturales y sintéticas. ^[27]

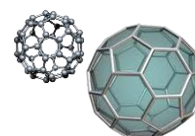
Familia	Grupo	Formula
Filosilicatos	TO (1:1)	Kaolita La placa de referencia se forma a partir de unas placas tetraédricas y octaédricas. El espesor de la capa es de aproximadamente 0,7nm. Kaolita $Al_4 Si_4 O_{10} (OH)_8$
	TOT (2:1)	Esmectita, (talco, Mica, Mommorillonite), sepiolita Dos placas tetraédricas en ambos lados una octaédrica. El espesor de la capa es de aproximadamente 1 nm. El grupo incluye muchos minerales que son principales constituyentes de las arcillas.
	TOT:O (2:1.1)	Clorita, Bentonita, saponita La placa de referencia está formada por tres placas TOT y otra placa O aislado. El espesor de la capa es de unos 1,4 nm. Clorita di-tri $Al_4 Mg_3 Si_4 O_{10} (OH)_8$
Poli silicatos	Natural	kenyaita, magadiita, kanemita, Illerite, Silhydrite, Zeolita. Magadiite ($Na_2Si_{14}O_{29}H_2O$)
	Sintética	Fluoruro de Hectorita Zeolita
Hidróxido doble laminar	Sintética	hidrotalcita Hydrotalcites: $(Mg_6Al_2(OH)_{16})(CO_3^{-3})_4H_2O$

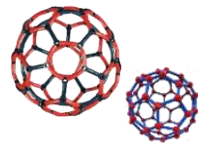
2.3.4.2 Nano-óxidos.

Dióxido de titanio, (TiO₂): La morfología rutilo se utiliza comúnmente en los polímeros como un pigmento blanco, en forma de partículas de 200 a 300 nm. Para el caso de rutilo y anatasa ambos presentan estructuras cristalinas tetragonales. La morfología anatasa se usa comúnmente en forma de partículas esféricas con un diámetro de alrededor de 20 nm. Esta nanopartícula tiene propiedades fotocatalíticas. Anatasa se puede convertir por síntesis hidrotermal en nanotubos de titanio. Estos nanotubos tienen un diámetro exterior de 10 a 20 nm, un diámetro interior de 5 a 8 nm y una longitud de 1 µm.

- Anatasa.**

Es una morfología menos deseada que el rutilo, con un índice de refracción de solo 2.55. Además su reactividad fotoquímica es notablemente mayor que la del rutilo, por lo que se





descarta su uso en fachadas. En interiores puede ser usado, pero en general conviene aprovechar el mayor poder cubriente del pigmento rutilo. Figura 2.27.

- **Rutilo.**

Es el pigmento blanco preferido en la industria de recubrimientos por su alto índice de refracción de 2.75 y, por lo tanto, tiene un excelente poder cubriente en seco y en húmedo. En general, el dióxido de titanio es un material inerte y de muy alta estabilidad en la intemperie. Como se muestra en la figura 2.27.

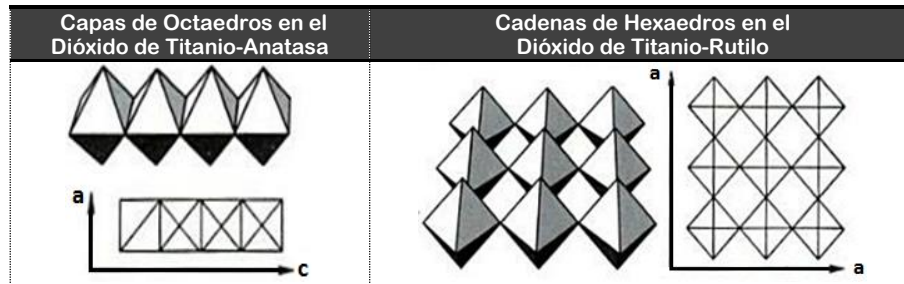


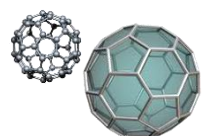
Figura 2.27 Clasificación del dióxido de titanio de acuerdo a su arreglo. ^[27]

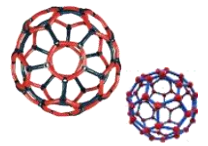
Óxido de aluminio, (Al₂O₃): Las partículas de alúmina se utilizan como cargas en una amplia gama de tamaños, desde 20 nm a tamaños micrométricos. Están hechos de partículas de cristal esféricas de Al₂O₃. Las nanopartículas de alúmina se utilizan con frecuencia como agentes de relleno inertes en polímeros, pero ponen de manifiesto propiedades catalíticas en algunas condiciones. Alúmina alfa fase es la más fuerte y más rígida de las cerámicas de óxido. Su dureza alta, excelentes propiedades dieléctricas, refractarias y buenas propiedades térmicas que sea el material de elección para una amplia gama de aplicaciones, ver tabla 2.12. ^[27]

Tabla 2.12 Propiedades del dióxido de alúmina. ^[27]

Propiedades principales.
• Duro, resistente al desgaste
• Excelentes propiedades dieléctricas de la DC a GHz.
• Resiste ácido fuerte y ataque alcalino a temperaturas elevadas
• Buena conductividad térmica
• Excelente tamaño y la forma de capacidad de
• De alta resistencia y rigidez
• Disponible en rangos de pureza del 94%, una composición de fácil metalizable, a 99,5% para las aplicaciones más exigentes de alta temperatura.

Sílice, Dióxido de Silicio, (SiO₂): Las nanosilicas corresponden a una gran familia de nanopartículas de diversos orígenes. La más utilizada es natural, llamada diatomita. Este relleno proviene del esqueleto de un alga unicelular (la diatomea) formando capas sedimentarias. ^[27]





2.3.4.3 Nanotubos de carbono.

Los nanotubos de carbono (CNT) fueron descubiertos por Oberlin et al. (1976) y Endo et al. (1976), sin la aplicación, y luego redescubierta por Iijima (1991). Estas fibras podrían presentar un diámetro nanométrico y la longitud de algunos órdenes de magnitud en comparación con su diámetro. En general, se consideran tres tipos de nanotubos de carbono (figura 2.28).

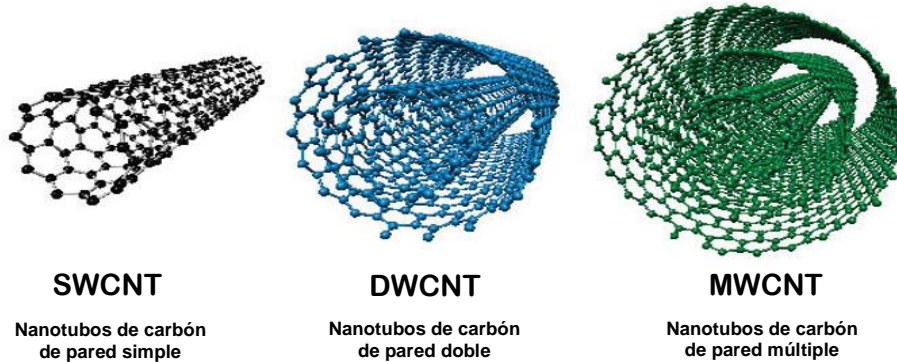


Figura 2.27 Clasificación de los Nanotubos de carbono.^[27]

- Los nanotubos de carbono de pared simple (**SWCNT**). Ellos presentan un diámetro de entre 1 y 2 nm;
- Los nanotubos de carbono Doble pared (**DWCNT**). El diámetro es de 2 a 4 nm;
- Los nanotubos de carbono de pared múltiple (**MWCNT**). Ellos presentan un diámetro comprendido entre 4 y 150 nm.

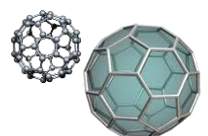
Estos nanotubos presentan un rango teórico de increíbles propiedades (módulo de Young de hasta 1 TPA, la conductividad de calor de $3000 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$, conductividad eléctrica de 10^7 Sm^{-1} , etc). Estos sin embargo, proporcionan una amplia gama de nuevas propiedades cuando se utiliza en nanocompuestos, en función de su pureza y dispersión en la matriz.^[28]

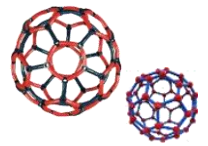
2.3.4.4 Otros Nanorellenos.

Nanopartículas metálicas: Las nanopartículas metálicas más comunes son nanoplata, zinc y nanorellenos de oro y hierro. Estas partículas tienen un comportamiento catalítico, lo que conduce a propiedades antibacterianas en la superficie. Sus propiedades eléctricas y magnéticas también se utilizan para nanocompuestos.^[27]

Óxidos de hierro, (Fe_2O_3 , Fe_3O_4): Los óxidos de hierro son pigmentos de elevada resistencia a la luz y a la intemperie. Entre los óxidos de hierro naturales los más utilizados son los óxidos rojos. Entre los sintéticos se utilizan tanto los rojos como los amarillos y negros.

Su composición es la siguiente:



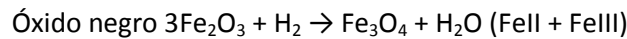
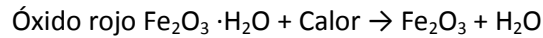
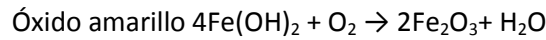
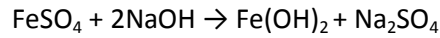


Óxido rojo (hematita) $\rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3$

Óxido amarillo (limonita) $\rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Óxido negro (magnetita) $\rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$ (Fe II + Fe III)

Los óxidos de hierro sintéticos se obtienen a partir del hidróxido de hierro que a su vez se obtiene por reacción del sulfato ferroso con hidróxido sódico:

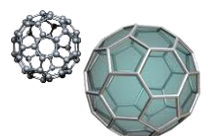


Los óxidos de hierro sintéticos tienen un tamaño de partícula de 0,1-1,0 μm ; en función de este tamaño se obtiene una tonalidad determinada, así como un poder colorante y de cubrición determinados. Los óxidos de hierro amarillos y negros tienen menor resistencia térmica; en el caso del amarillo, a los 180 $^\circ\text{C}$ se produce una deshidratación que lo convierte en rojo, y en el caso del negro se produce una oxidación del hierro II a hierro III que da lugar al rojo. Tabla 2.13. [28]

Tabla 2.13 Nanopartículas utilizadas en recubrimientos. [27, 28]

Recubrimientos	Beneficios	Nanopartículas
Recubrimientos de barrera	Esfuerzos Mecanico, térmicas y protección química, protección balística, incremento en estabilidad en ambiente oxidante.	Al, SiO_2 , Al_2O_3
Recubrimientos óptico	Soporte de almacenamiento, recubrimientos termo trópicos o foto crómicos, resistencia al rayado.	Ag, Ti, ZnO, TiO_2 , SnO_2 , SiO_2
Resistencia ala abrasión	Incremento al desgaste, resistencia al rayado	SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3
Metalización	Propiedades magnéticas, recubrimientos anti estáticos, blindaje electromagnético.	Fe, Ag, Fe_3O_4 , Fe_2O_3

Silsesquioxanos: los Silsesquioxanos son grandes macromoléculas en forma de jaula, sintéticos utilizados como nanocargas en polímeros. Su fórmula prima es $\text{R} - \text{SiO}_{3/2}$, donde R puede ser típicamente un grupo alquilo o grupos organo funcionales. La alta simetría en tres dimensiones y tamaño nanométrico hacen silsesquioxanos bloques de construcción para nanocompuestos. El silsesquioxano más comunes es el oligosilsesquioxano poliédrico (POSS), cuya estructura se muestra en la figura 2.29. [27, 29]



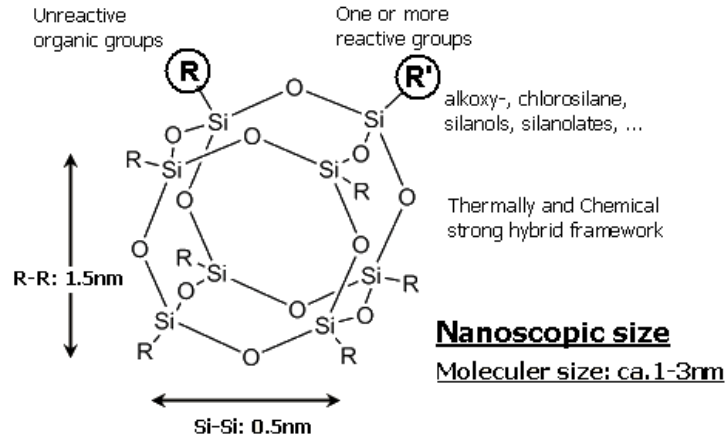
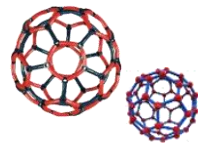
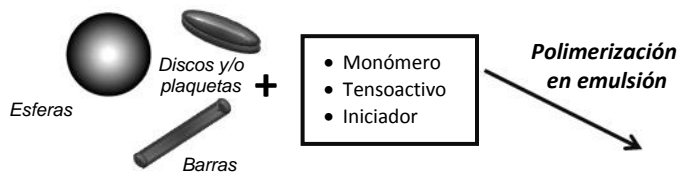


Figura 2.28 Estructura química de POSS. [27, 29]

2.3.5 Preparación de látex híbridos.

De acuerdo a la IUPAC “Terminología de polímeros y procesos de polimerización en dispersiones acuosas” un **látex híbrido** es o bien un látex que comprende un polímero de alto peso molecular, o una partícula de látex que contiene fases de materiales tanto orgánicos como inorgánicos. [30] El número de métodos y enfoques para la producción de redes híbridas se ha incrementado dramáticamente en los últimos 10 años. No sólo las moléculas y partículas de látex, sino también conjuntos de surfactantes, copolímeros de bloque y partículas inorgánicas se utilizan como bloques de construcción para crear partículas híbridas de látex. [30]

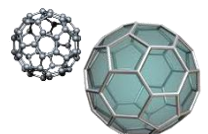
1) Partículas inorgánicas pre-formadas

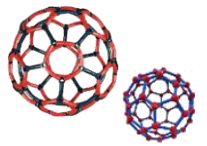


2) Látex poliméricos pre-formados



Figura 2.29 Dos enfoques principales para la fabricación de partículas I/O: 1) Polimerización orgánica en la presencia de partículas inorgánicas preformadas, y 2) Formación inorgánica en la superficie o en el interior del volumen de partículas de látex polimérico pre-formadas. [31]





“La palabra **"synthon"** fue introducido por E.J. Corey como un fragmento de una molécula relacionada con una posible operación sintética. Algunos autores se refieren a los **synthons** como moléculas reactivas que son bloques de construcción para estructuras de orden superior. Un monómero es típicamente un sintón que conduce a una estructura de orden superior, el polímero. Un **nanosynthon** es una partícula (no es una molécula) con la que se pueden crear estructuras híbridas y/o supraestructuras.”^[31]

Las figuras 2.30 y 2.31 ilustran cómo pueden ser producidas partículas de látex híbridos.^[30]

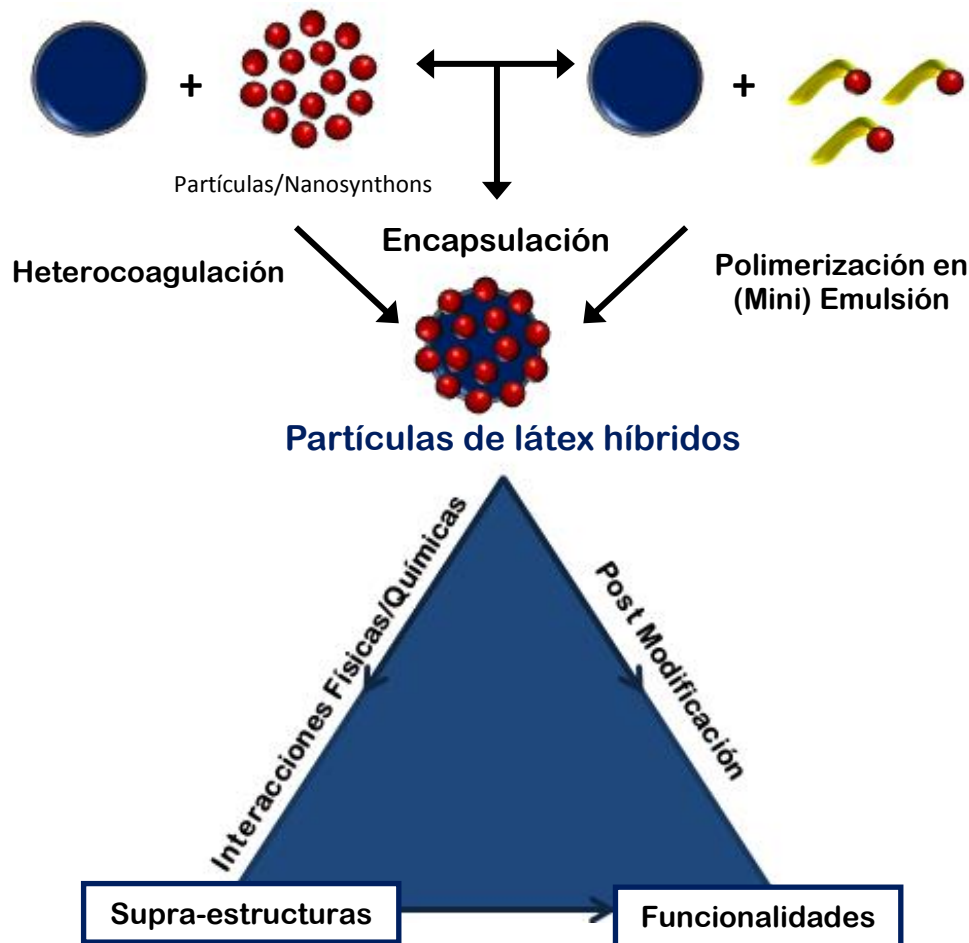
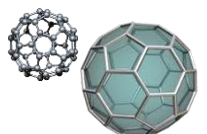


Figura 2.30 Métodos de preparación de partículas de látex híbridos y formación subsecuente de supraestructuras y funcionalidades.^[30]

La técnica de polimerización en emulsión se describió anteriormente, además la técnica de mini-emulsión y heterocoagulación se describe en la referencia [30]. A continuación la tabla 2.14 presenta un resumen de las características y diferencias entre las polimerizaciones en emulsión y mini-emulsión.^[32]



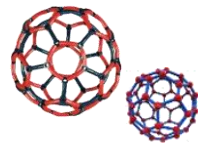


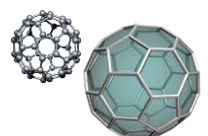
Tabla 2.14 Características y diferencias entre las polimerizaciones en emulsión y mini-emulsión. ^[32]

Tipo de emulsión	Emulsión	Mini emulsión	Micro emulsión
Rango del tamaño de gota	> 1 μ m	50 a 500 nm	10 a 100 nm
Duración de la estabilidad	Segundos a horas	Horas a meses	Indefinidamente
Estabilización difusional	Cinética	Cinética	Termodinámica
Mecanismo de nucleación	Micelar, homogénea	Gota	Gota
Concentración del tensoactivo	Moderado	Moderado	Alto
Tipo de co-estabilizador	Ninguno	Hexadecano	
Método de homogenización	Ninguno	Mecánico o ultrasónico	Ninguno
Rango del tamaño de partícula	50 a 500 nm	50 a 500 nm	10 a 100 nm
Rango de $N_p^{(b)}$ (por L H ₂ O)	10 ¹⁶ a 10 ¹⁹	10 ¹⁶ a 10 ¹⁹	10 ¹⁸ a 10 ²¹

^(b) N_p : Número de partículas

2.3.5.1 Morfologías resultantes.

Como se mencionó antes, las partículas de látex híbridos se preparan normalmente en **polimerización en emulsión por semilleo**. En la primera etapa, se preparan partículas inorgánico-orgánicas definidas, mientras que en la segunda etapa un monómero se polimeriza en presencia de estas partículas. La polimerización en emulsión por multi-etapa produce estructuras tales como las que se muestran en la figura 2.32 y pueden ser descritas como sigue: En **encapsulante**, por ejemplo, una nanopartícula inorgánica, el resultado esperado es la partícula núcleo-capa (core-shell). En algunos casos, más de una partícula de núcleo está encapsulada en la partícula híbrida resultante, que podría denominarse una **partícula ocluida**. La combinación de **synthons** para la preparación de una fase polimérica y una fase inorgánica, también se podría utilizar para producir partículas ocluidas o partículas de **capas múltiples**. Dependiendo de las tensiones superficiales entre el material de semilla y el polímero, y además de cada uno de los dos materiales con la fase de agua, se podría obtener partículas **parcialmente envueltas**. La encapsulación de un líquido o crear un vacío dentro de una partícula conduce a una **nanocápsula**. Si las partículas contienen un núcleo sólido que se supone que debe ser puesto en libertad más tarde, también se les denomina **nanocápsulas**. El depósito de partículas sobre una gota o en un vacío conduce a **coloidosomas**. ^[30]



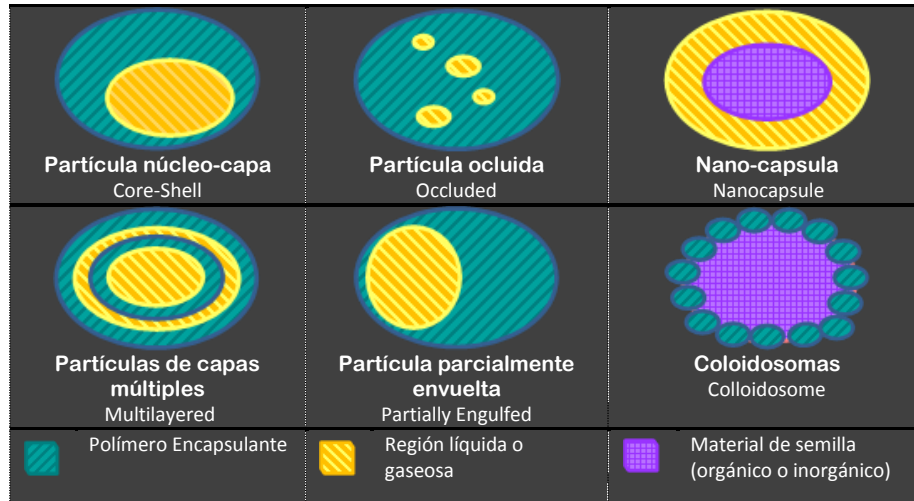
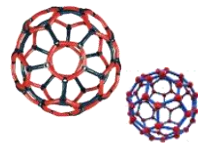
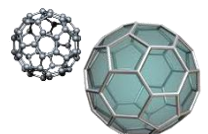


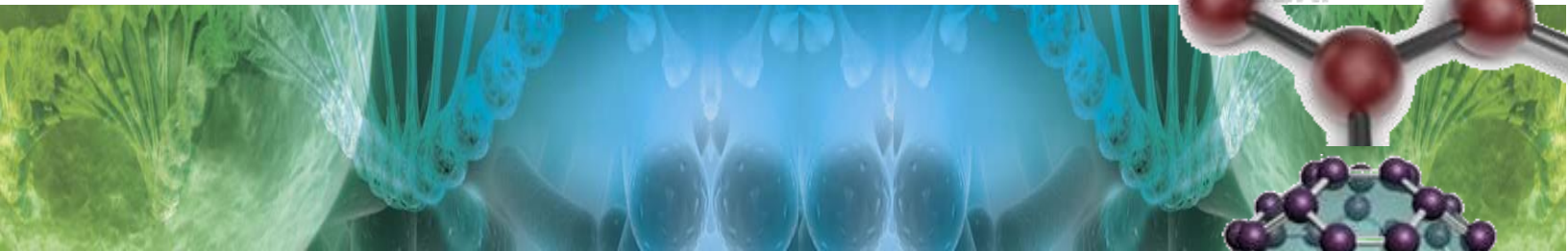
Figura 2.32 Morfologías diferentes que pueden ser obtenidas durante la preparación de partículas de látex híbridos. ^[30]

Las técnicas de polimerización aplicadas en la encapsulación de las estructuras nanométricas son generalmente **emulsión** o **polimerización en mini-emulsión**, cuyas diferencias están citadas en la tabla 2.14. En **heterocoagulación** ^[30], los nanosynthons ^[30] (términos dados anteriormente) son a menudo también preparados por polimerización en emulsión (figura 2.32).

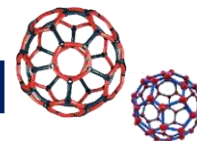
El **control de la morfología de las partículas de látex compuestos** es importante para muchas aplicaciones de los látex, tales como adhesivos y **recubrimientos**. Actualmente, se ha tenido interés en el control de la morfología de la partícula debido a que esta tiene una gran influencia en las propiedades de un látex. Esta puede ser afectada por muchos de los parámetros de polimerización. Algunos ejemplos son: solubilidad en agua de los monómeros; tipo, cantidad y el modo de adición de otros ingredientes tales como tensoactivo, iniciador, agentes de transferencia de cadena, agentes de reticulación; el grado de compatibilidad de los polímeros; viscosidad de la polimerización; la polaridad de los polímeros; tensión interfacial polímero-polímero y en las interfases polímero-agua; grado de reticulación; métodos de adición de monómero; y temperatura de polimerización. ^[30]



Capítulo 3



Antecedentes



Los compuestos orgánico-inorgánicos son de amplio interés para diversos campos de la investigación. Es así que los materiales poliméricos orgánicos con propiedades ópticas excelentes, buena flexibilidad y dureza, son fáciles de procesar, y pueden mejorar la fragilidad de los materiales inorgánicos. Por otro lado, los materiales inorgánicos pueden mejorar la resistencia de los polímeros. Los compuestos orgánicos-inorgánicos combinan ventajas de ambos (polímeros y materiales inorgánicos). Hoy en día, diversos científicos se han centrado en los estudios de los materiales compuestos de polímero y materiales inorgánicos a nanoescala.

Es entonces que los polímeros proporcionan un entorno de vehículo para los materiales a escala nanométrica, mejora la dispersabilidad y la estabilidad de la fase inorgánica a nanoescala.

Estos nanocompuestos hacen pleno uso de las propiedades ópticas, eléctricas, magnéticas y catalizadoras de los materiales a nanoescala, y mejoran en gran medida las propiedades térmicas, mecánicas, de barreras, y las retardantes a la flama de los polímeros.

Los nanomateriales orgánico-inorgánico se pueden preparar por fundido, polimerización in-situ, mezclado por colada y secado.

Uno de ellos es el proceso químico de polimerización in situ, en el que la polimerización se lleva a cabo directamente en presencia de las partículas inorgánicas. Ejemplos de polimerización en miniemulsión, suspensión o dispersión se pueden encontrar en la literatura, pero polimerización en emulsión es, con mucho, la técnica utilizada con mayor frecuencia.

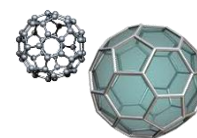
3.1 Síntesis de nanocompuestos Orgánico/Inorgánico: Polímero/Óxido Inorgánico.

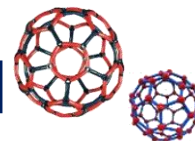
En la literatura se encuentran reportados la incorporación de las nanopartículas inorgánicas que incluyen a SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , $\text{Al}(\text{OH})_3$, filosilicatos, nanotubos de carbono, POSS, ZnO y CaCO_3 en diversas matrices poliméricas. ^[33, 34, 35 36, 37, 38, 39, 40, 41, 42, 43, 44, 45, 46, 47]

A continuación se presenta un resumen de los trabajos desarrollados y basados en la síntesis e incorporación de nano partículas SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 y Bentonita que competen a este trabajo de investigación. Los cuales nos permitirán tener un panorama general del desarrollo de los materiales orgánico-inorgánico.

3.1.1 Polimerización en emulsión en presencia de partículas de SiO_2 .

Hasta la fecha, la sílice o silice ha sido el foco principal de la mayoría de los estudios sobre materiales nanoestructurados a base de óxidos. Una de las principales razones de esto es su fácil procesabilidad, alta inercia química y la estabilidad coloidal excepcional. Por otra parte, las emulsiones con incorporación de sílice pueden ser procesadas como una película delgada con transparencia óptica.





Zhang y Wang ^[33] reportan la preparación de emulsiones basados en acrilato de butilo, estireno y ácido acrílico utilizando nanoSiO₂ como semilla. Para este estudio utilizaron persulfato de amonio (APS) como iniciador, NaHCO₃ como buffer, NH₃·H₂O como agente neutralizante y una combinación de agentes tensoactivos de carácter no iónico nonil fenil éter polietilenglicol monoéster diacetato de sodio (trademark MS-1, 40 % contenido de sólido en agua) y polietileno octilglicol fenil éter (OP-10). Sílice coloidal Klebosol con un tamaño de partícula de 12 nm. Los parámetros de reacción son 75°C como temperatura de reacción, 4 horas de reacción, cuya formulación es para 40% de sólidos, ajustando el pH de 7-8.

El estudio del **efecto del nivel de nanopartícula** al ser adicionado de 0 a 20% g/g de SiO₂ (basado en el peso total de la mezcla de monómeros) se observa en la figura 3.1.

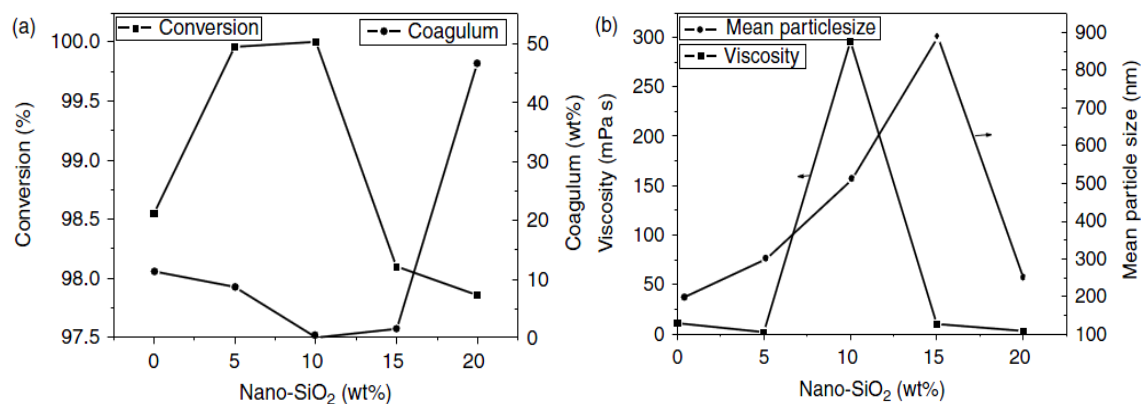
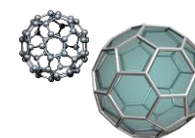


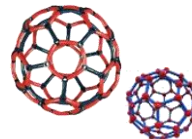
Figura 3.1 Efecto del nivel de nano-SiO₂ en la polimerización (temperatura de reacción 75°C). ^[33]

En donde a medida que aumenta la concentración de nanoSiO₂, la conversión aumenta gradualmente a su máximo y luego disminuye; así mismo el porcentaje de aglomerados en un primer momento decaen y luego incrementa. Esto es debido a la escasez de emulsionante adicionado que conduce a no cubrir la superficie de partículas, por lo que se aglomeran debido a la colisión entre las partículas. ^{[33], [34]}

La figura 3.1 también muestra que el tamaño medio de partícula de las emulsiones alcanza un máximo (en el 15% de nano-SiO₂), posteriormente desciende de nuevo cuando el nivel de nano-SiO₂ aumenta aún más (20% g/g). Sin embargo, todas las partículas son más grandes que los preparados en ausencia de nanoSiO₂. Esto indica que la reacción de polimerización se produce en la superficie de la nanoSiO₂.

Así mismo el **efecto de la temperatura de reacción** sobre la polimerización como se ve reflejada en la figura 3.2, el porcentaje de aglomerados aumenta en todas las concentraciones de adición de nanoSiO₂ conforme aumenta la temperatura de reacción. La influencia de la





temperatura sobre el aglomerado es mayor para el 10% de concentración de nanoSiO₂ que para 5% de nanoSiO₂. La probabilidad de aglomeración también aumenta debido a las colisiones entre las partículas, y a que la estabilidad de la emulsión disminuye. Mientras tanto, la capa de hidratación en la superficie de la partícula se hace más delgada, y esto también resulta en la disminución de la estabilidad de la emulsión y eventualmente en un aglomerado mayor.^[33]

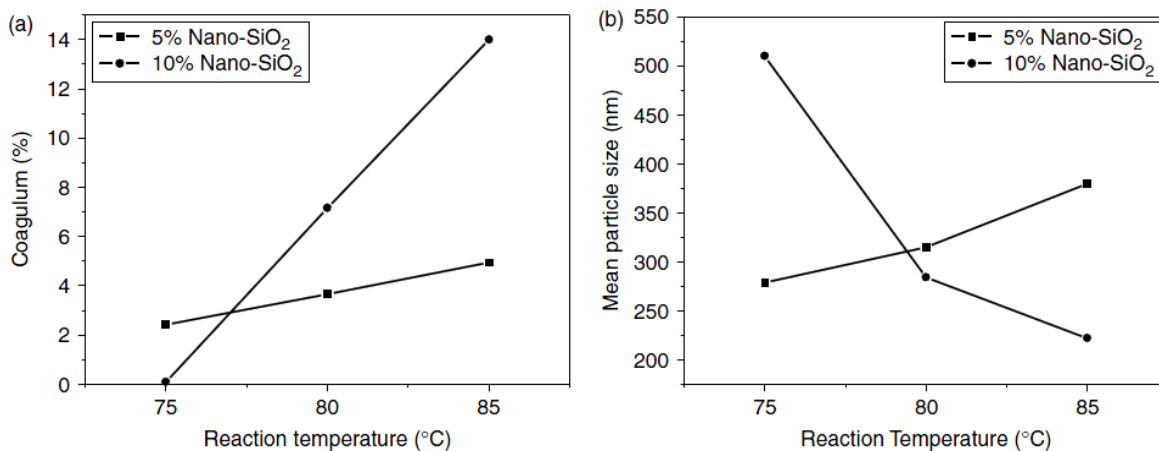
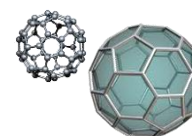


Figura 3.2 Efecto de la temperatura de reacción sobre la estabilidad de la polimerización.^[33]

Por otro lado, el efecto de la temperatura sobre el tamaño de partícula de la emulsión es complicado. Para 10% de nanoSiO₂, el tamaño de partícula disminuye a medida que aumenta la temperatura de reacción desde 75 hasta 85°C. Para 5% de nanoSiO₂, el tamaño de partícula aumenta muy ligeramente a medida que aumenta la temperatura de reacción. Para un nivel más bajo de la nanoSiO₂ (5%) una temperatura más alta ayuda a los monómeros a polimerizar en la superficie de la SiO₂, mientras que para un nivel más alto del sistema de nanoSiO₂ (10%), una temperatura más alta conduce a un mayor porcentaje de aglomerados y un tamaño de partícula más pequeño.

Sin embargo se encuentra en la literatura numerosos trabajos acerca de la funcionalización de nanoSiO₂ mediante agentes acoplantes silanos^{[35], [36]} y titanatos^[37]. En donde el uso de moléculas de organosilano para generar partículas de material compuesto a base de sílice se demostró primero por Guyot y colaboradores a mediados de la década de 1990. Los autores informaron la encapsulación con éxito de partículas de sílice funcionalizadas por metacriloxi propil trimetoxisilano (MPTMS) con poli(acrilato de etilo), a través de polimerización en emulsión (figura 3.3).^[31]



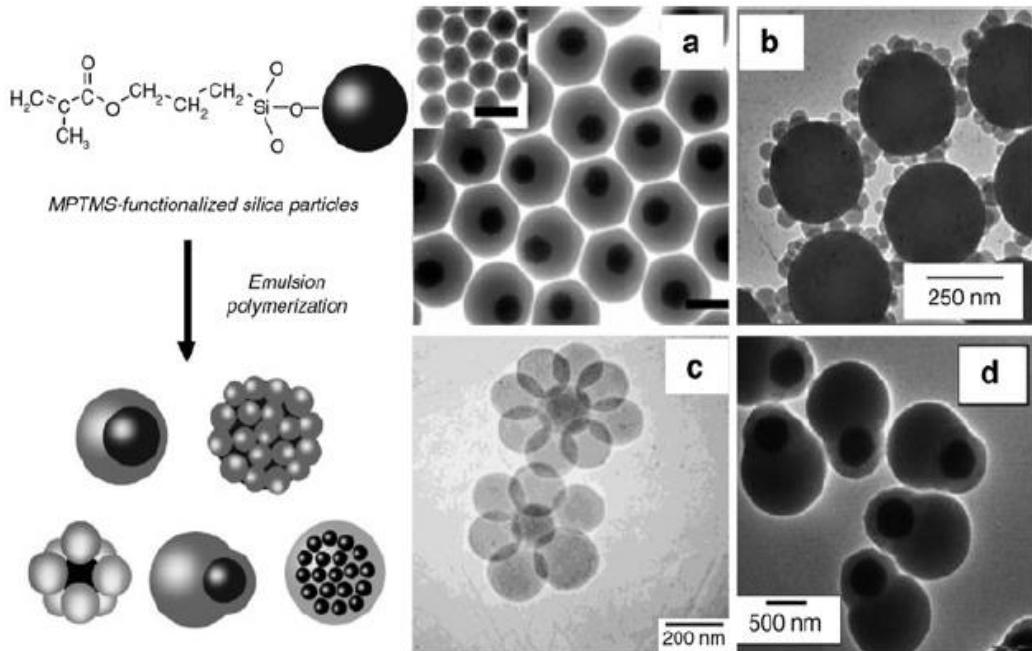
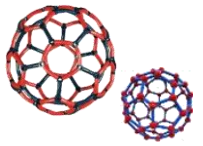


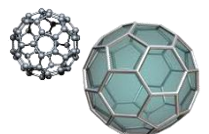
Figura 3.3 Izquierda: Partículas compuestas de sílice/poliestireno elaborados por polimerización en emulsión utilizando MPTMS como agente de acoplamiento. Derecha: Imágenes de TEM de las morfologías obtenidas mediante el uso de un agente acoplante, tomadas de la referencia [31].

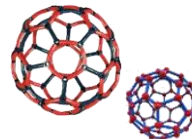
En donde el medio de reacción es el que proporciona el doble enlace carbono-carbono del agente acoplante. En las referencias [38] y [39] se reporta la ruta de síntesis con incorporación de nanoSiO₂ funcionalizada en látex poliacrílico.

3.1.2 Polimerización en emulsión en presencia de partículas de TiO₂.

En el estudio realizado por Dong-Guk Yu y Jeong Ho An^[40], reportan la síntesis mediante polimerización en emulsión de los monómeros: metacrilato de metilo (MMA), acrilato de butilo (BuA) y ácido metacrílico (MMA) con las partículas inorgánicas de TiO₂ previamente modificadas por un agente acoplante, de tal manera que la reacción de polimerización se efectúa en la superficie de las mismas.

Los reactivos y condiciones de síntesis son los siguientes: Como iniciador se utilizó persulfato de amonio, lauril sulfato de sodio (SLS) y de nombre comercial Triton X-100 como mezcla de agentes tensoactivos y dióxido de titanio (TiO₂ R-900) de 0.42 μm de tamaño de partícula. La reacción se llevó a cabo a 70°C, con una agitación constante de 250 rpm y con tiempo de reacción de 24 horas. El porcentaje de partícula adicionado es de 1% g/g respecto al peso total de reacción. La variable de adición fue el peso del monómero MAA de 5, 10 y 15% g/g del peso total de monómeros.





Los resultados obtenidos por FTIR se muestran en la figura 3.4 donde el espectro (a) corresponde al espectro infrarrojo de TiO_2 y los espectros de infrarrojo b-d de la misma figura corresponde a los materiales compuestos de TPMA-5, TPMA-10, y TPMA-15 respectivamente.

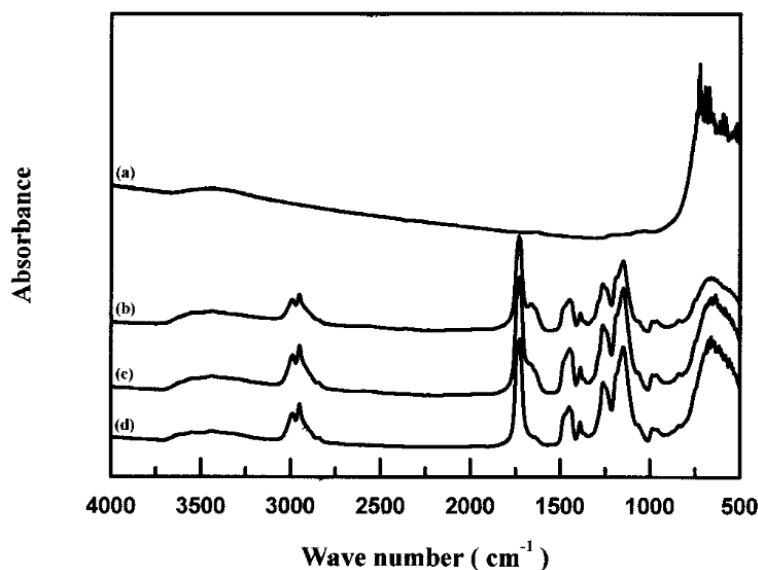
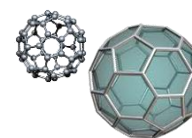


Figura 3.4 Espectro de infrarrojo a) TiO_2 , b) TPMA-5, c) TPMA-10, y d) TPMA-15. ^[40]

La figura 3.4 (a) muestra el espectro infrarrojo de partículas de TiO_2 . La absorción de las vibraciones en las frecuencias bajas, tales como a 800 cm^{-1} , muestra la existencia de una cadena principal de Ti-O-Ti. La región alrededor de $3400\text{-}3600 \text{ cm}^{-1}$ tiene la banda característica (picos) de hidroxilos en la superficie de las partículas de TiO_2 . En el mismo espectro infrarrojo incisos (c-d), se observa el grupo funcional C=O a través de la presencia de la región de banda de 1680 (vibración asimétrica del ácido carboxílico). Las bandas a 1236 y 1100 cm^{-1} se atribuyen a la vibración de las bandas C-O-C. En la figura 3.4 (c, d), es posible observar una amplia región de la banda de $3300\text{-}3600 \text{ cm}^{-1}$ asociada con los grupos hidroxilo. La banda en la región $2800\text{-}3000 \text{ cm}^{-1}$ corresponde a C-H₂ y C-H₃ grupos de cadena principal del polímero, así mismo a 1360 cm^{-1} el grupo C-H con deformación en el plano. Las bandas a 1730 cm^{-1} se asignan a la vibración simétrica C=O del ácido carboxílico. Además, la región de las bandas de $500\text{-}800 \text{ cm}^{-1}$ se asignó tentativamente a grupos Ti-O-Ti.

Las figuras 3.5 y 3.6 muestran los termogramas obtenidos mediante TGA cuyos parámetros de medición son: $10^\circ\text{C}/\text{min}$ como tasa de calentamiento en una atmósfera de nitrógeno. En intervalos de temperatura de 50 a 650°C .



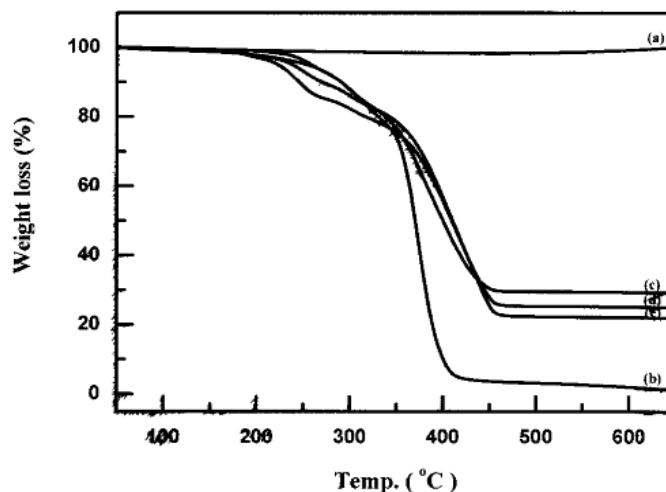
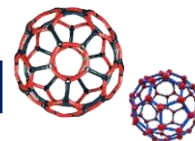


Figura 3.5 Termogramas de a) TiO_2 , b) $P(\text{MMA-co-BA})$ tomado como referencia del polímero, c) TPMA-5, d) TPMA-10, y e) TPMA-15.^[40]

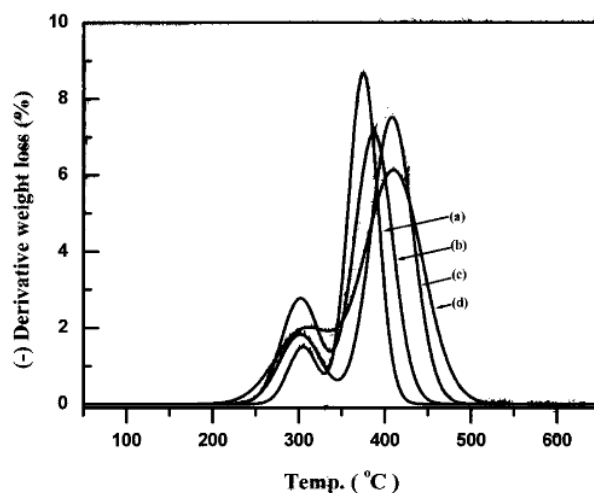
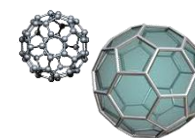
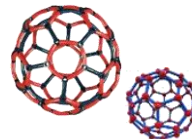


Figura 3.6 Derivada de la pérdida de masa (dm/dT) de a) $P(\text{MMA-co-BA})$ referencia, b) TPMA-5, c) TPMA-10, y d) TPMA-15.^[40]

La temperatura de inicio de la descomposición térmica para los compuestos [fig. 3.5 (b-d)] se observa desplazada hacia el intervalo de temperatura más alta que la de polímero de referencia [fig. 3.5 (a)], lo que indica una mejor estabilidad térmica de las muestras compuestas. Es notable que los compuestos muestren una temperatura de inicio de la descomposición térmica en un intervalo de 386.8, 410.1, y 408° C al incrementar el contenido en polímero, respectivamente.^[40]

Así mismo, Zhang et al reporta la preparación de los compuestos $\text{TiO}_2/\text{poli}(\text{St-co-MAA})$ de tipo core/shell (núcleo-capa) vía polimerización en emulsión. Para ello utilizaron los monómeros de estireno (Sty) y ácido metacrílico (MAA), bromuro de cetiltrimetilamonio (CTMAB) como tensoactivo catiónico, persulfato de amonio como iniciador (APS), NaHCO_3 y NaOH como agentes neutralizantes.





Las condiciones de reacción son las siguientes: TiO_2 de tamaño de partícula de 100 nm, 70°C de temperatura de reacción, 6 h de reacción y 250 rpm. El pH de neutralización de 8-10. El autor separó el látex de la suspensión por filtración a vacío. El filtrado se lavó con agua desionizada durante cinco veces y con etanol anhidro, respectivamente. Por último, las partículas se secaron en un horno de vacío a temperatura ambiente durante un período de 24 h.

Los resultados obtenidos fueron los siguientes. Utilizaron un método gravimétrico para determinar la conversión monomérica, donde se obtuvo 78% de conversión del copolímero de poli(St-co-MAA) y 62.6% para TiO_2 /poli(St-co-MAA). El análisis de FTIR se muestra en la figura 3.7.

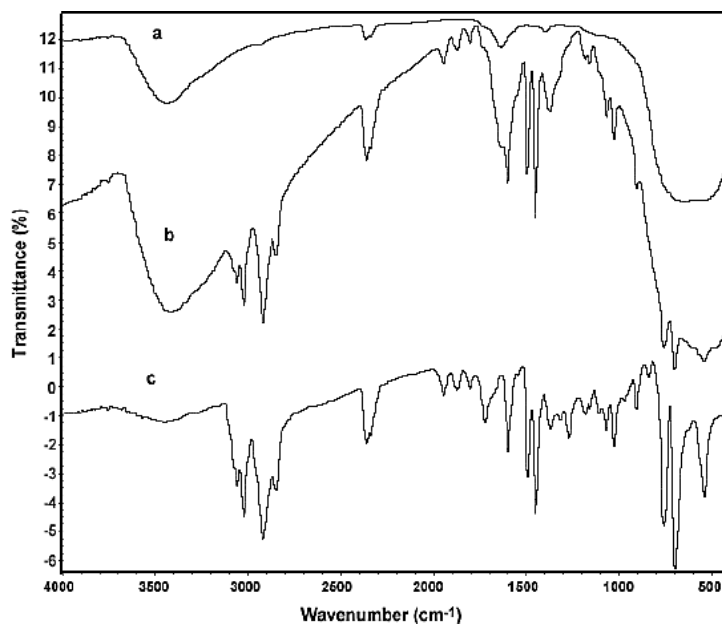
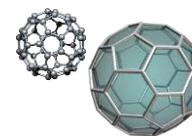
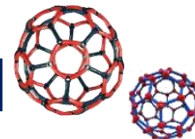


Figura 3.7 Espectros de infrarrojo de a) TiO_2 puro, b) las partículas presentes en la fase inferior de látex Núm. 3 y c) partículas de polímero presentes en el sobrenadante del látex Núm. 3. ^[41]

En la figura 3.7 a, se observa la absorción de vibraciones en frecuencias bajas de 500 a 800 cm^{-1} , que muestra la existencia de una cadena principal de Ti-O-Ti. Así mismo, en el espectro infrarrojo de la figura 3b y la figura 3c, se observan las bandas de absorción a 1000 - 2000 cm^{-1} y 3000 cm^{-1} . Además es posible observar una región de banda ancha de 3200 - 3600 cm^{-1} asociados a los grupos hidroxilo. Las bandas en la región de 2800 - 3000 cm^{-1} corresponden a los grupos CH_2 y CH_3 de la cadena principal del polímero. El pico encontrado con número de onda de 3025 cm^{-1} y 3060 cm^{-1} corresponde a la tensión CH del anillo de benceno, y los picos débiles en 1944 y 1873 cm^{-1} se atribuyen a la vibración CH del anillo de benceno sustituido. El pico a 1804 cm^{-1} se asigna a la tensión simétrica de C=O de ácido carboxílico. De acuerdo a estos resultados marcan que la única diferencia entre la figura 3.7 b y la figura 3.7 c es que existen los picos de TiO_2 en la figura 3.7 b.





El análisis termogravimétrico se realizó a una tasa de calentamiento de 10°C/min en una atmósfera de argón. En un intervalo de temperaturas de 50°C a 650°C.

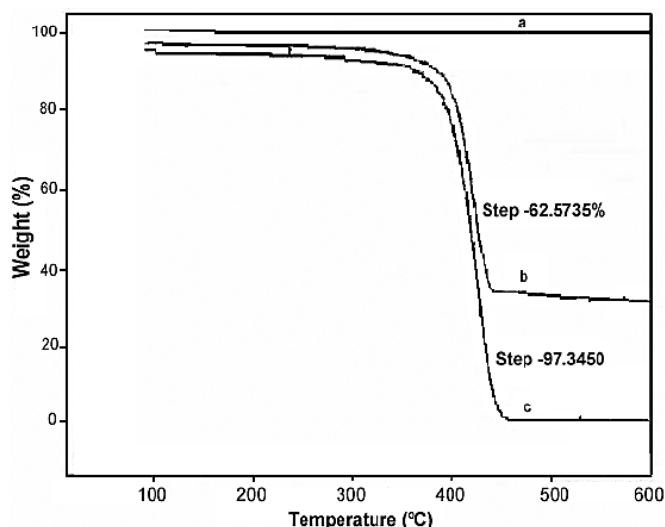


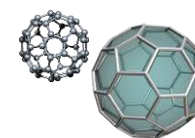
Figura 3.8 Curvas de TGA para (a) TiO_2 puro, (b) partículas presentes en la fase inferior de látex Núm. 3, y (c) partículas de polímero presentes en el sobrenadante del látex Núm. 3.^[41]

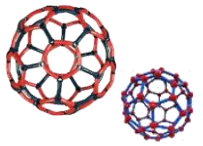
Como se muestra en la figura 3.8 a, para TiO_2 puro no hay ninguna pérdida de peso cuando la temperatura es inferior a 600° C. Sin embargo, las pérdidas de peso de las partículas de material compuesto y las partículas de polímero fueron 62.6% y 97.3%, respectivamente, entre la temperatura de 250°C y 580°C. Por lo tanto, comparando la figura 3.8 a con las figuras 3.8 b y 3.8 c, la pérdida de peso de las partículas de material compuesto indican que la superficie de TiO_2 han sido recubiertas con poli(St-co-MAA).^[41]

3.1.3 Polimerización en emulsión en presencia de partículas de Arcillas: Bentonita.

Polímeros cargados con bajas cantidades de silicatos en capas dispersos a nivel de nanoescala son los materiales más prometedores caracterizados por una combinación de propiedades químicas, físicas y propiedades mecánicas que no se puede obtener con dispersiones macro o microscópicas de materiales con cargas inorgánicas. Los nanocompuestos de silicatos en capas se puede conseguir mediante la inserción de moléculas de polímero en las galerías entre las capas de filossilicato. Los métodos utilizados actualmente para la preparación de nanocompuestos de polímero/silicato en capas (PLS) son: polimerización in situ, a partir de solución de polímero, o de masa fundida de polímero.^[42]

En la polimerización in situ una molécula (el monómero) se absorbe en un compuesto huésped que contiene espacios interplanares (canales u otras cavidades) y luego polimeriza. El polímero así obtenido se denomina "intercalado" si está confinado entre las capas, u "oclusión" si





está confinado entre las cavidades, también llamado exfoliado. El proceso se ilustra esquemáticamente en la figura 3.9.^[43]

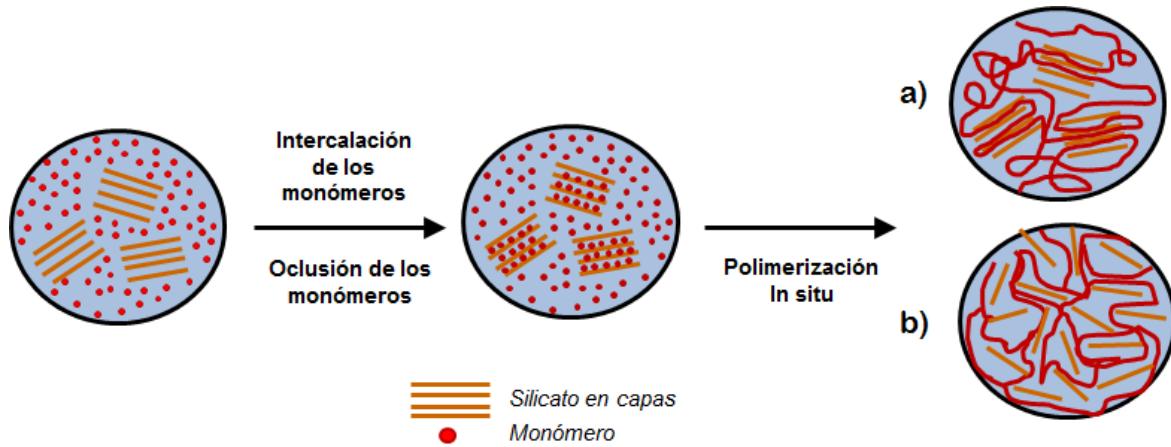


Figura 3.9 Representación esquemática de PLS obtenida por polimerización in situ a) Intercalado y b) exfoliado.^[43]

Tong y Zhao^[44] reportan la síntesis y caracterización de los nanocompuestos poli(acrilato de etilo) (PEA)/bentonita conteniendo de una estructura intercalada-exfoliada sintetizada por polimerización en emulsión in situ en dispersión acuosa.

El monómero utilizado es acrilato de etilo, persulfato de potasio como iniciador y dodecil sulfato de sodio como agente tensoactivo. La polimerización se realizó a 70°C durante 5 horas de reacción. La concentración de bentonita es en relación al peso de monómero adicionado. La caracterización termogravimétrica se realizó a una tasa de calentamiento de 20°C/min, en un intervalo de temperatura de T_{ambiente} a 700°C, figura 3.10.

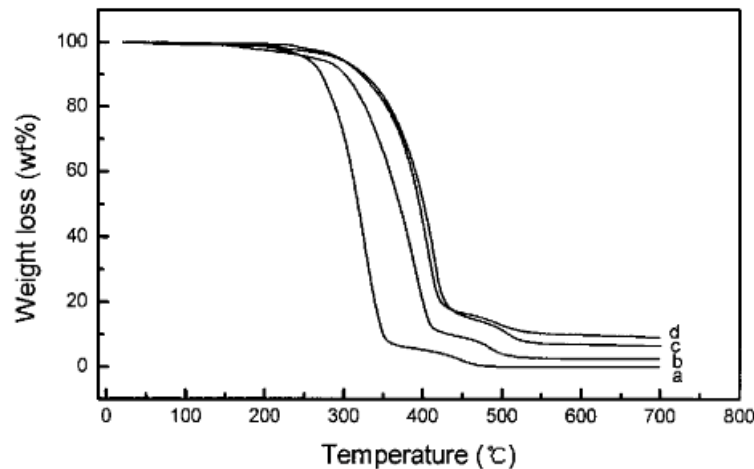
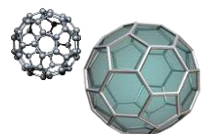
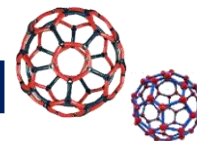


Figura 3.10 Termograma que muestra las trazas de PEA y los nanocompuestos PEA/Clay: (a) PEA, (b) 98/2 PEA/Clay, (c) 95/5 PEA/Clay y (d) 90/10 PEA/Clay.^[44]

La temperatura de descomposición térmica aumenta en gran medida en la presencia de bentonita. El mejoramiento en la estabilidad térmica es atribuida a la obstaculización de la





difusión de los productos de descomposición volátiles, tal como lo muestran los resultados de propiedades de barrera en la figura 3.11.

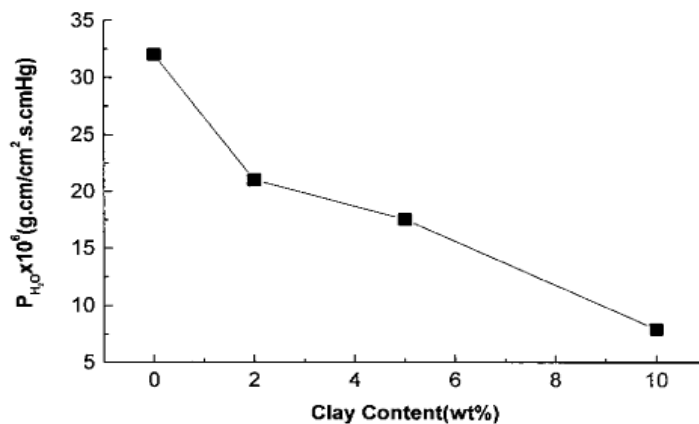


Figura 3.11 Dependencia del coeficiente de permeabilidad de H_2O (P_{H_2O}) sobre la carga de arcilla para los nanocompuestos PEA/Clay.^[44]

La permeabilidad al vapor de agua se midió para los nanocompuestos exfoliados-intercalados basados en PEA, cuyos resultados se muestran en la figura 3.11. Con el aumento de carga de la arcilla, el coeficiente de permeabilidad de vapor de agua se redujo considerablemente. Esto es debido a que los nanocompuestos parcialmente exfoliados generan una barrera al impedir físicamente el paso de los gases a través de la matriz, la llamada “tortuous path impedance”. En donde el mejoramiento en las propiedades de barrera, la cual se beneficia por el obstáculo de las vías de difusión a través de los nanocompuestos, dará lugar a una mejor resistencia a la flama y resistencia química a través de reducción de la absorción de disolvente.

Las técnicas de XRD y TEM revelan que las capas de silicato exfoliadas y capas de silicatos intercaladas coexisten en la matriz PEA, como se muestran en las figuras 3.12 y 3.13.^[44]

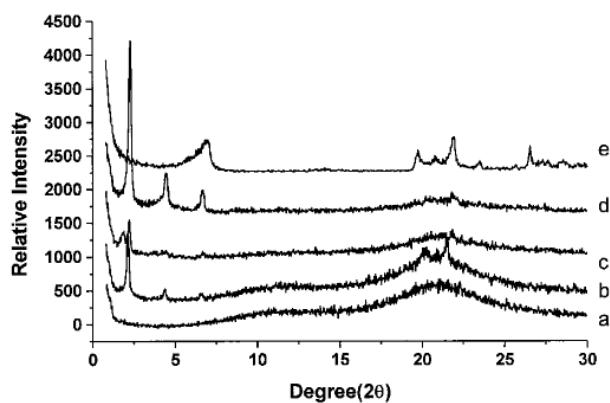
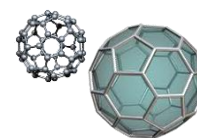
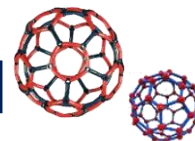


Figura 3.12 Patrones de difracción de rayos X (Cu $K\alpha$) de los nanocompuestos de PEA/Arcilla con diferentes composiciones de PEA/Clay (g/g): (a) 100/0, (b) 98/2, (c) 95/5, (d) 90/10 y (e) 0/100.^[44]



Figura 3.13 Imagen de TEM de arcilla exfoliada-intercalada en una matriz de PEA con 95/5 (g/g) PEA/Arcilla.^[44]





O. Yilmaz y C.N. Cheaburu ^[45] reportan la síntesis de polimerización en emulsión de tipo batch con incorporación in situ de diversos tipos de arcillas en látex poliacrílico.

El látex terpolimérico está basado en acrilato de butilo (BA), metacrilato de metilo (MMA) y acrilamida (AAm). Las montmorillonitas de estudio tienen las siguientes características: 1 nm de espesor y 70-150 nm de longitud. Se usó como iniciador persulfato de potasio (KPS), bicarbonato de sodio como buffer, dodecil sulfato de sodio (SDS) y nonilfenol poliglicol éter (NP-40) como tensoactivos, además un estabilizador polimérico soluble en agua (CS) con un peso molecular promedio de ~ 3000.

El proceso de polimerización se llevó a cabo a 75°C, durante 3 horas de reacción a 300 rpm. Los látex nanocompuestos presentan un porcentaje de sólidos de 20%/g y las conversiones son arriba del 90%. Cada experimento se reprodujo 2 veces. El porcentaje de arcilla incorporado es de 3%/g respecto al peso total de monómeros.

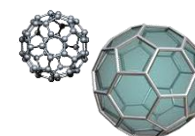
Las variables experimentales constan de los parámetros resumidos en la tabla 3.1.

Tabla 3.1 Series experimentales. ^[45]

Experimentos	Monómeros	Tipo Arcilla	Arcilla (%g/g)	
A0	BA/MMA/AAm	Sin	0	Grupo A (2%g/g SDS y 2%g/g de CS)
A93A1	BA/MMA/AAm	Cloisita 93A	1	
A93A2	BA/MMA/AAm	Cloisita 93A	2	
A93A3	BA/MMA/AAm	Cloisita 93A	3	
A30B3	BA/MMA/AAm	Cloisita 30B	3	
ACNa3	BA/MMA/AAm	Cloisita Na ⁺	3	
AI313	BA/MMA/AAm	Nanomer I31	3	
		PS		
B0	BA/MMA/AAm	Sin	0	Grupo B (3.5%g/g SDS y 3.5%g/g de CS)
B15A3	BA/MMA/AAm	Cloisita 15A	3	
B20A3	BA/MMA/AAm	Cloisita 20A	3	
B67G3	BA/MMA/AAm	Dellite 67G	3	
BI443	BA/MMA/AAm	Nanomer I44	3	
		P		

Donde los grupos A y B se refieren al porcentaje del tensoactivo SDS adicionado y del porcentaje de estabilizador polimérico soluble en agua (CS). El código de corridas experimentales se estableció de la siguiente manera: el número de grupo (A o B), el nombre comercial de la arcilla (por ejemplo 93A o I44) y el porcentaje de arcilla incorporado, respectivamente (A93A3).

Los resultados obtenidos mediante FTIR se muestran a continuación.



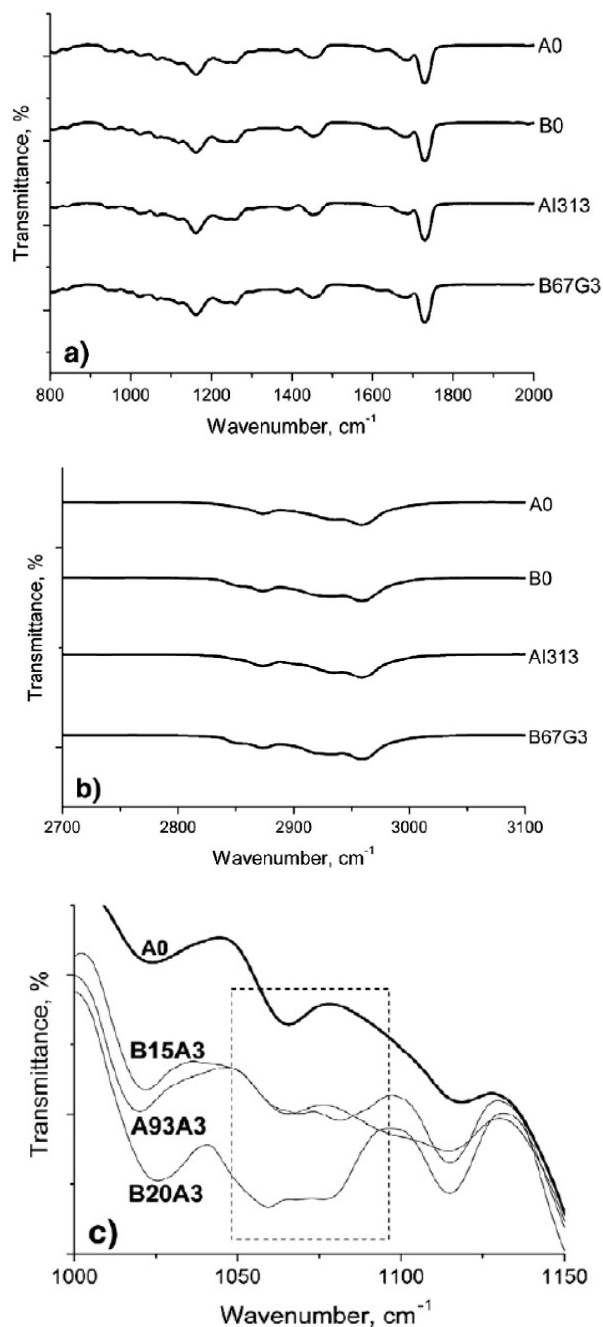
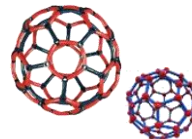
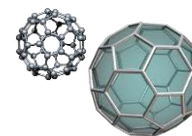
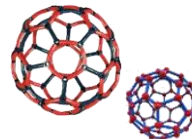


Figura 3.14 Espectros de infrarrojo de algunos compuestos seleccionados y el polímero puro en diferentes regiones espectrales (a) 800–1900 cm^{-1} , (b) 2800–3100 cm^{-1} y (c) zona expandida cercana al pico a 1065 cm^{-1} .^[45]

Los espectros FTIR de las películas de nanocompuestos muestran las principales bandas de absorción de BA-co-MMA-co-AAM con o sin arcilla, dichas bandas se observan en 1065, 1161, 1452, 1615, 1685, 1730, 2873, 2935, 2958, 3200 y 3360 cm^{-1} las cuales se pueden atribuir a los estiramientos de C-O-C, OR-C-C, C-H de flexión (δ) de CH_2 , N-H de flexión (δ) banda de amida II NH_2 , C-O estiramiento de CO (ν) banda amida I, C-O estiramiento de BA-MMA, estiramiento





simétrico C-H de CH_2 , estiramiento asimétrico C-H de CH_2 , estiramiento asimétrico CH_3 , estiramiento simétrico N-H (v) de NH_2 , y estiramiento asimétrico N-H (v) de NH_2 , respectivamente como se observa en la figura 3.14 a-b.

Las arcillas de montmorillonita tienen una banda de absorción característica a 1040 cm^{-1} debido al estiramiento de los grupos Si-O-Si que forman la estructura tetraédrica cristalina de las capas de arcilla. Sin embargo, estas son difíciles de observar en los espectros debido a su bajo contenido y a una posible superposición en la banda de absorción de 1065 cm^{-1} del terpolímero BA-co-MMA-co-AAM. Por otro lado, también se puede observar un aumento en la intensidad del pico de esta banda (1065 cm^{-1}) que puede ser debido a la absorción mencionado Si-O-Si (fig. 3.14 c). Además, no se observó el pico característico de CC en la franja que va de los 1645 cm^{-1} en todos los espectros de infrarrojo.

De acuerdo con el análisis termogravimétrico, a la incorporación de arcilla condujo a un aumento en la estabilidad térmica de los nanocompuestos.

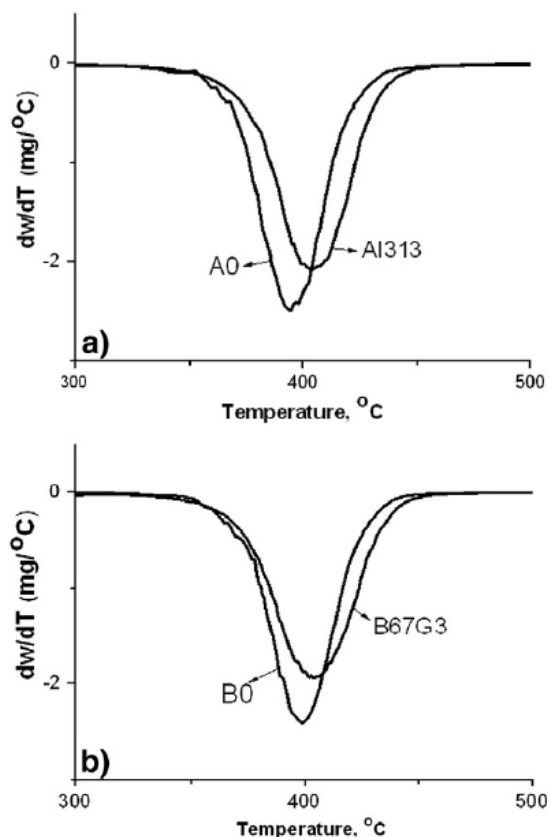
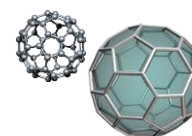
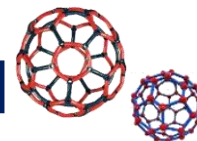


Figura 3.15 Curvas de derivadas (dm/dT) representativas de los termogramas de TGA para los nanocompuestos de (a) Grupo A y (b) Grupo B. ^[45]





Para los nanocompuestos del grupo A, la temperatura de descomposición inicial (T_i) y la temperatura de pico (T_m) de los nanocompuestos excepto para el nanocompuesto denominado A93A3 se desplazaron a valores más altos y para el nanocompuesto ACNa3 y Al313 el aumento de T_i fue de alrededor de 14 y 13°C, respectivamente. Sin embargo, para los nanocompuestos del grupo B, el aumento de la estabilidad térmica fue menor en comparación con el aumento en el grupo A debido posiblemente a un mayor contenido de emulsionante. Las características térmicas de los nanocompuestos se resumen en la tabla 3.2. Las diferencias se pueden ver más claramente en termogramas de dm/dT (fig. 3.15 a y b) donde el cambio en la temperatura de pico es muy obvio. ^[45]

Tabla 3.2 Características térmicas de los nanocompuestos. ^a[45]

Experimentos	T_i (°C)	T_m (°C)	T_f (°C)	Masa Remanente a 420°C (%g/g)
A0	320	394	462	4.0
A93A3	316	402	447	4.5
A30B3	332	405	463	9.2
ACNa3	334	405	458	6.6
Al313	333	404	466	6.6
B0	329	399	453	5.0
B15A3	324	402	466	6.5
B20A3	321	403	462	6.4
B67G3	329	404	464	6.2
Bl443	226	402	466	5.3

^a T_i = temperatura de inicio, T_m = temperatura correspondiente a la tasa máxima de pérdida de masa, T_f = temperatura final.

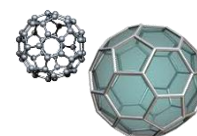
3.1.4 Polimerización en emulsión en presencia de partículas de Al_2O_3 .

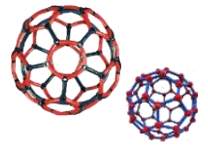
Los autores Hui Liu y Hongqi Ye ^[47], encapsulan alúmina (Al_2O_3) con poli(metacrilato de metilo) (PMMA) por polimerización en emulsión in situ. Para ello, utilizan metil metacrilato (MMA) como monómero, alúmina con un tamaño de particular de 200 nm, isopropoxido de titanio tri(dodecilbencensulfonato) (NDZ) como agente acoplante, SDS como tensoactivo, APS como iniciador y polivinil pirrolidona (PVP) como agente dispersante.

La síntesis del nanocompuesto PMMA/ Al_2O_3 se realizó como sigue: se añadió en un matraz de cuatro bocas de fondo redondo de 250 ml equipado con un agitador mecánico, un termómetro, un condensador de reflujo y un embudo; MMA, SDS y agua destilada; posteriormente se adicionaron Al_2O_3 , PVP y NDZ. A 65°C se añadió una solución acuosa de APS. A continuación, la mezcla se calentó a 85°C y se hizo reaccionar durante 4 h.

Después de la reacción, la mezcla se precipitó con metanol y se filtró. El filtrado se secó en vacío durante 24 h para obtener las partículas compuestas de PMMA/ Al_2O_3 .

La figura 3.16 presenta los espectros FTIR de Al_2O_3 , PMMA puro y las partículas compuestas de PMMA/ Al_2O_3 , mostrando una banda ancha a 400-1000 cm^{-1} donde se encuentran





los picos de absorción característicos de Al_2O_3 [46]. Las bandas de vibración correspondientes a PMMA (vibración de estiramiento CO en 1731 cm^{-1} , estiramiento alifático C-H en 1394 y 2950 cm^{-1}) y los picos característicos de Al_2O_3 en $400\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ también están presentes en el espectro FTIR para las partículas de material compuesto PMMA/ Al_2O_3 . Además, se observa un desplazamiento químico de C=O en 1731 cm^{-1} para PMMA puro (en ausencia de Al_2O_3) a 1709 cm^{-1} para las partículas del material compuesto, que es debido posiblemente a la unión química entre el PMMA y Al_2O_3 . Por lo tanto, se puede suponer que las partículas compuestas de PMMA/ Al_2O_3 se prepararon por polimerización en emulsión in situ.

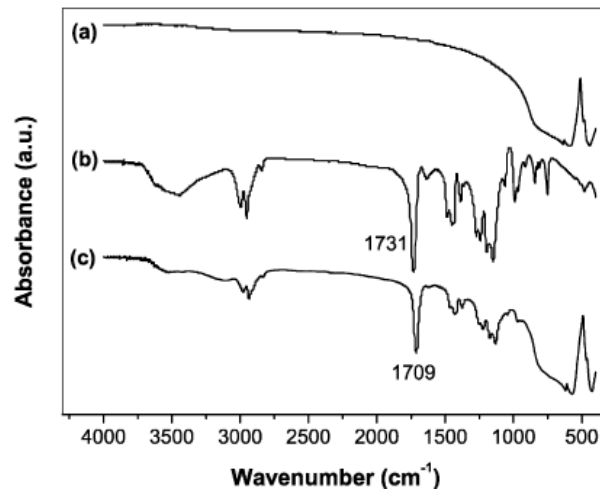


Figura 3.16 Espectro FTIR de (a) Al_2O_3 , (b) PMMA puro y (c) partículas compuestas PMMA/ Al_2O_3 . [47]

El análisis termogravimétrico se realizó a una tasa de calentamiento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$, en un rango de temperaturas de T_{ambiente} a 800°C en una atmosfera de aire.

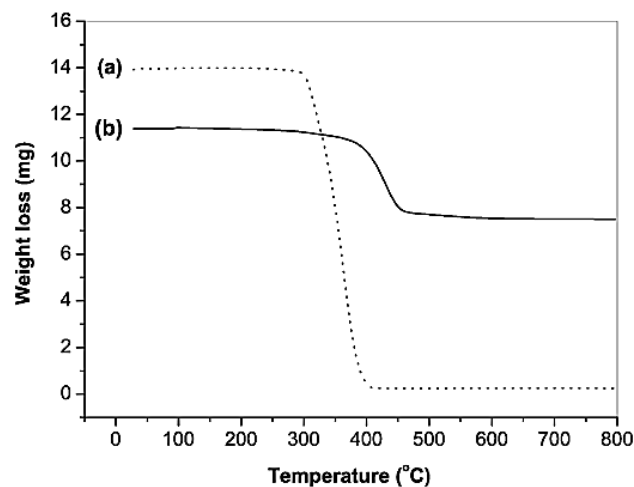
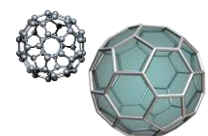
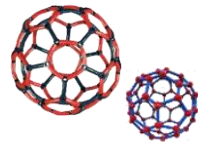


Figura 3.17 Curvas de TGA de (a) PMMA puro y (b) partículas compuestas PMMA/ Al_2O_3 . [47]





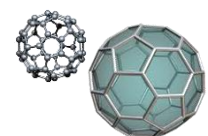
La figura 3.17 muestra las curvas de TGA de PMMA puro y las partículas del material compuesto PMMA/ Al_2O_3 , lo que demuestra que la pérdida de peso de las dos muestras es debido a la descomposición de PMMA. Las temperaturas de descomposición de iniciación de las muestras de PMMA puro y las partículas de material compuesto son de 300°C y 400°C , respectivamente. Se sugiere que hay unión química entre el PMMA y Al_2O_3 tal como lo demuestra FTIR. ^[47]

3.2 Resumen.

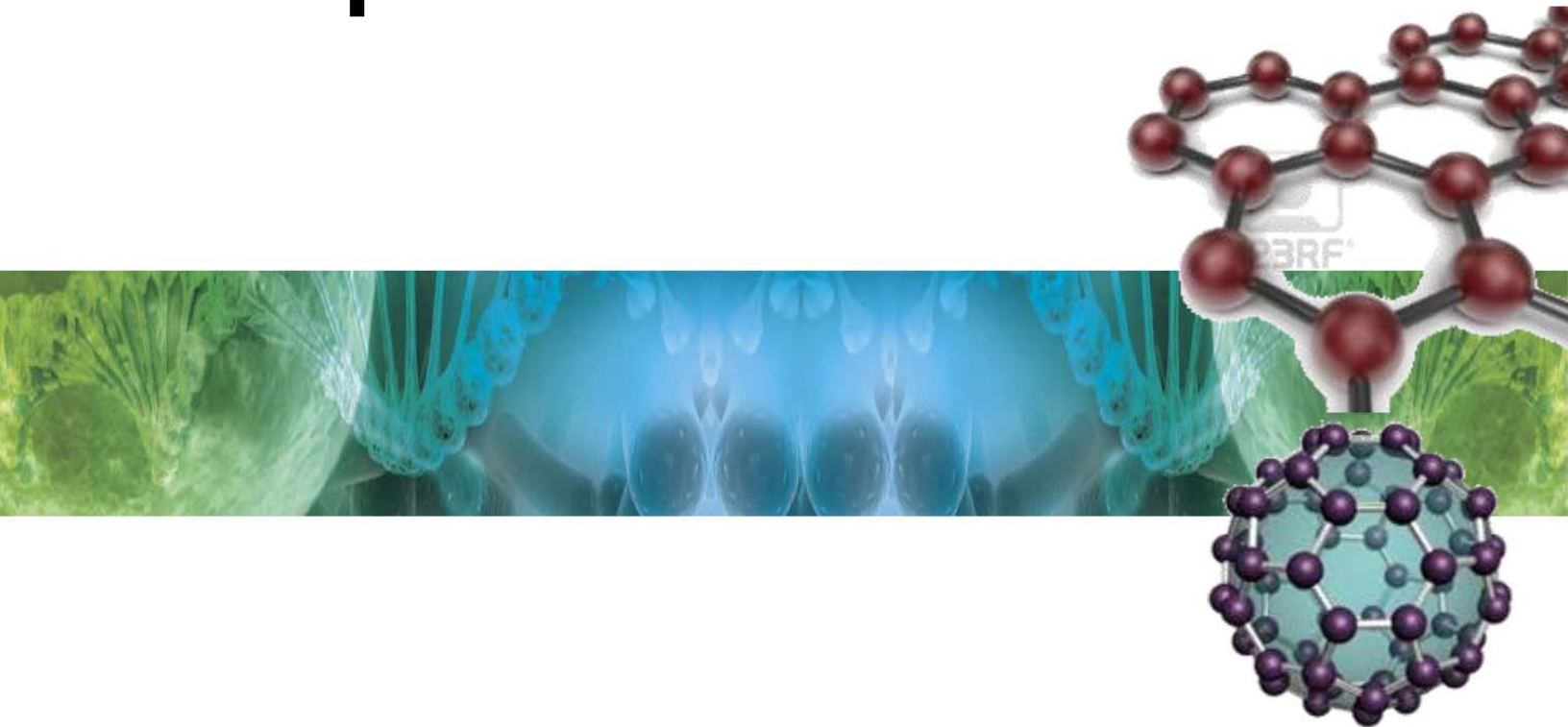
En una aproximación, las propiedades del compuesto resultante se correlacionan con el contenido en volumen de relleno en la matriz. En contraste, el uso de nanorellenos con tamaños de partícula o aglomerado por debajo de 100 nm y las partículas primarias por debajo de 30 nm no siguen este enfoque en todos los casos, ya que debido a los efectos del tamaño de partícula deben ser considerados adicionalmente los siguientes aspectos:

- La forma de las partículas, la aglomeración y la distribución del tamaño.
- El área de superficie específica de partículas y la química de superficie relacionados.
- Interfaz e interacción: matriz polimérica-partículas.
- Método de composición.

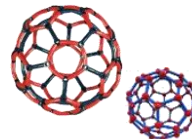
Muy a menudo la influencia de las nanopartículas sobre las propiedades del polímero no es única, pero en general se puede observar algunas tendencias. ^[48]



Capítulo 4



Objetivo General y
Objetivos Particulares

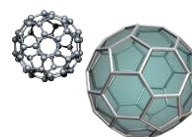


4.1 Objetivo General.

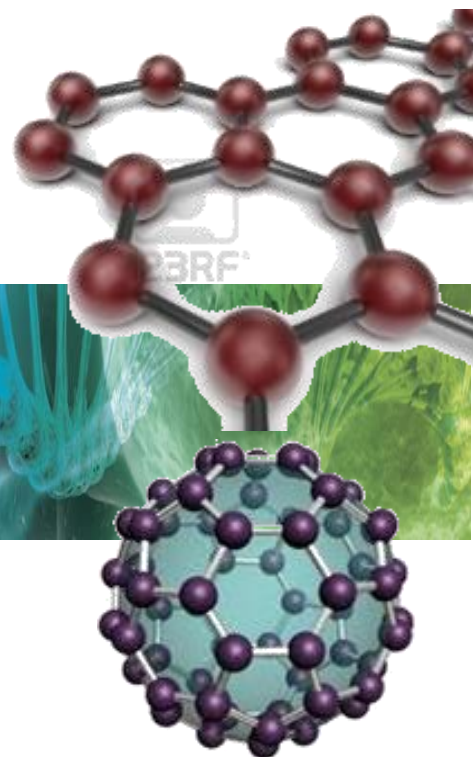
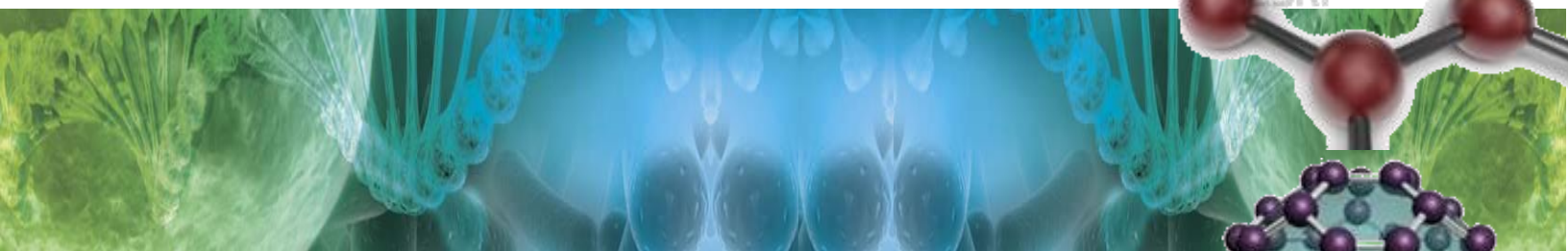
Estudiar y determinar las condiciones de reacción química para incorporar *in-situ* diversas nanopartículas de óxidos metálicos (SiO_2 , Arcilla (Bentonita), Al_2O_3 , TiO_2 y Fe_2O_3) a un látex poliacrílico comercial, mediante polimerización en emulsión por radicales libres. Determinar parámetros de la reacción química, tamaño de partícula látex, propiedades térmicas y peso molecular de los látex y recubrimientos nanoestructurados. Y así establecer la influencia que el tipo y la concentración de nanopartículas tienen sobre la reacción química y las propiedades físicas.

4.2 Objetivos Particulares.

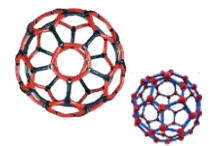
- i. Sintetizar emulsiones estables de látex poliacrílico utilizando los monómeros acrilato de butilo, metil metacrilato y ácido acrílico en medio acuoso utilizando la síntesis química por radicales libres (polimerización en emulsión de tipo Batch).
- ii. Sintetizar emulsiones estables de látex poliacrílico utilizando los monómeros acrilato de butilo, metil metacrilato y ácido acrílico en medio acuoso y en presencia de nanopartículas de óxidos metálicos, por polimerización en emulsión [*In situ*].
- iii. Investigar la influencia del tipo, y concentración, de las nanopartículas sobre los rendimientos del proceso de polimerización (Conversión monomérica y producción de aglomerados).
- iv. Estudiar la evolución del proceso de polimerización de los látex poliacrílicos nanoestructurados mediante espectroscopia infrarroja (FT-IR).
- v. Estudiar la influencia del tipo, y concentración, de las nanopartículas incorporadas sobre el peso molecular del látex poliacrílico usando viscosimetría intrínseca de soluciones diluidas y la expresión de Mark-Howinks ($[\eta] = k \cdot \overline{M}_v^a$).
- vi. Analizar la influencia del tipo, y concentración, de las nanopartículas sobre la estabilidad térmica del látex poliacrílico por medio de análisis termogravimétrico (TGA).
- vii. Determinar la influencia de nanopartículas en la viscosidad de las emulsiones de látex nanoestructurados, utilizando Reología.



Capítulo 5



Análisis Experimental



5.1 Métodos de análisis.

En este capítulo se describen las técnicas de análisis y fundamentos utilizados para la caracterización y estudio de los materiales sintetizados. Cuyas técnicas son: Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR, por sus siglas en ingles), análisis termogravimétrico (TGA, por sus siglas en ingles), viscosimetría intrínseca de soluciones diluidas, análisis de tamaño de partícula (PSA, por sus siglas en ingles) y viscosidad utilizando reología.

5.2 Espectroscopia Infrarroja por transformada de Fourier (FTIR).

La radiación infrarroja, radiación térmica o radiación IR es un tipo de radiación electromagnética de mayor longitud de onda que la luz visible, pero menor que la de las microondas. Consecuentemente, tiene menor frecuencia que la luz visible y mayor que las microondas. Su rango de longitudes de onda va desde unos 700 nanómetros hasta 1 milímetro. La radiación infrarroja es emitida por cualquier cuerpo cuya temperatura sea mayor que 0 Kelvin, es decir, $-273^{\circ}\text{Celsius}$.^[49]

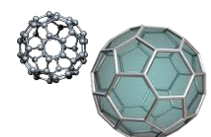
5.2.1 Fundamento.

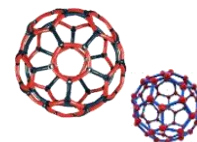
El principio fundamental de la espectroscopia infrarroja es que absorbe radiación infrarroja cuando coinciden la energía radiante y la frecuencia de un movimiento molecular específico. Los átomos no se encuentran estáticos dentro de una molécula, sino que están en movimiento constante unos respecto a otros vibrando en torno a los enlaces que los unen a frecuencias constantes. Las aplicaciones de la espectrometría en el infrarrojo se dividen en tres categorías relacionadas con las tres regiones espectrales del infrarrojo, tabla 5.1.

- **Infrarrojo cercano:** ($14000\text{-}4000\text{cm}^{-1}$) puede excitar *sobretonos* o vibraciones *armónicas*.
- **Infrarrojo medio:** (aproximadamente $4000\text{-}400\text{cm}^{-1}$) puede ser usado para estudiar las vibraciones fundamentales y la estructura *rotacional vibracional*.
- **Infrarrojo lejano:** (aproximadamente $400\text{-}10\text{cm}^{-1}$) se encuentra adyacente a la región de microondas, posee una baja energía y puede ser usado en espectroscopia rotacional.

Tabla 5.1 Información de frecuencia, la longitud de onda y la energía de las diferentes partes del espectro electromagnético.^[49]

Región	Intervalo de λ (μm) Longitud de onda	Intervalo de $\bar{\nu}$ (cm^{-1}) Número de onda	Intervalo de ν (Hz) Frecuencias
Cercano	0.78 a 2.5	12800 a 4000	3.8×10^{14} a 1.2×10^{14}
Medio	2.5 a 50	4000 a 200	1.2×10^{14} a 6.0×10^{12}
Lejano	50 a 1000	200 a 10	6.0×10^{12} a 3.0×10^{11}
La más utilizada	2.5 a 15	4000 a 670	1.2×10^{14} a 2.0×10^{13}





La región más utilizada es la de infrarrojo medio; en ella para los análisis cualitativos y cuantitativos, se emplean los espectros de absorción, reflexión y emisión. ^[49] Todas las moléculas tienen cierta cantidad de energía distribuida en toda su estructura, lo cual causa que los enlaces se estiren, tuerzan, oscilen y ocurran otros tipos de vibraciones. ^[49] La cantidad de energía que una molécula contiene no varía de manera continua, sino que está cuantizada. Es decir, una molécula puede alargarse, doblarse o vibrar solo a frecuencias específicas correspondientes a niveles de energía específicos. ^[50] Dado que cada frecuencia de la luz absorbida por la molécula corresponde a la vibración de un enlace específico, puede verse que tipos de vibraciones moleculares presenta una muestra determinando su espectro de infrarrojo. Trabajando de manera retrospectiva e interpretando este espectro es posible determinar qué tipos de enlaces (grupos funcionales) están presentes en la molécula. La mayoría de los grupos funcionales provocan absorciones características en el infrarrojo que cambian poco de un compuesto a otro.

1. La región de 4000 a 2500 cm^{-1} corresponden debidas a los movimientos de estiramiento de los enlaces sencillos N-H, C-H y O-H.
2. En la región de 2500 a 2000 cm^{-1} ocurre el estiramiento del triple, tanto de nitrilos como de los alquinos.
3. En la región 2000 a 1500 cm^{-1} absorben los dobles enlaces de todo tipo.
4. La zona por debajo de los 1500 cm^{-1} es la región de huellas dactilares en el intervalo del infrarrojo.

5.2.2 Modelo clásico.

Como se mencionó anteriormente los átomos no se encuentran estáticos dentro de una molécula sino que están en movimiento constante unos respecto a otros, a medida que los átomos se acercan unos a otros las fuerzas de repulsión aumentan y conforme se separan las interacciones de atracción disminuyen. Este movimiento de alargamiento y compresión alternantes (**tensión**) se parece al de dos esferas sujetas por un muelle, figura 5.1.

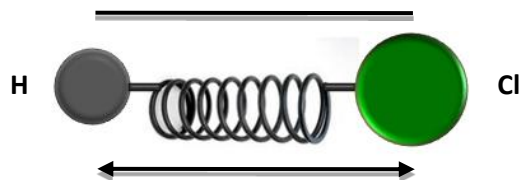
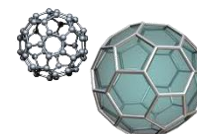
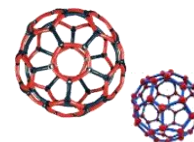


Figura 5.1 Movimiento de vibración de tensión. ^[49]

Cuando dos átomos de masa atómica diferente están unidos por un enlace, el átomo ligero se aleja más que el de mayor masa. La absorción de energía infrarroja da por resultado un aumento en la frecuencia de vibración. ^[49]





Para que un modo vibracional en una molécula sea activo al IR, debe estar asociada con cambios en el dipolo permanente, de manera que por cada frecuencia de vibración hay una banda en el infrarrojo. Sólo en estas circunstancias, el campo eléctrico alterno de la radiación puede interactuar con la molécula, y provocar cambios en la amplitud de alguno de sus movimientos. En el caso de moléculas no polares, no absorben el infrarrojo.

5.2.2.1 Movimientos vibracionales.

Si la molécula es biatómica, tal y como se muestra en la figura anterior (HCl), sólo existe un modo vibracional de tensión pero si la molécula está constituida por más de dos átomos puede haber dos modos vibracionales de tensión, si se tiene en cuenta las posiciones relativas de dos átomos unidos a un tercero. Por ejemplo, en el grupo metileno ($-\text{CH}_2-$) del propano ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$) los dos enlaces C-H del metileno pueden alargarse o contraerse de manera simétrica o no simétrica:

- **Tensión simétrica:** Este modo de vibración tiene lugar cuando los dos enlaces C-H del metileno central del propano se contraen o se alargan simultáneamente, ver figura 5.2a.
- **Tensión asimétrica:** Esta forma de vibración ocurre cuando uno de los dos enlaces C-H del metileno central del propano se contrae mientras que el otro se alarga, ver figura 5.2b.

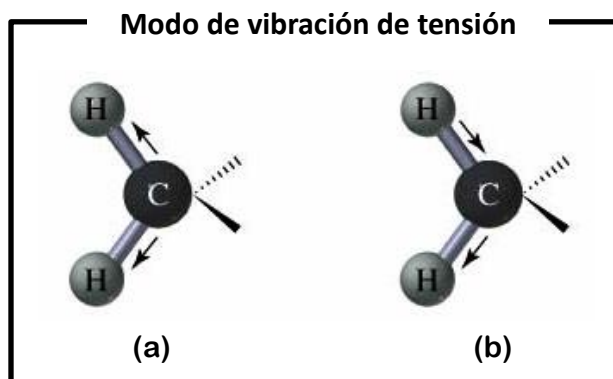
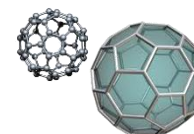
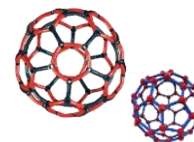


Figura 5.2 Movimientos vibracionales de tensión a) Simétrico y b) Asimétrico. ^[49]

Además del estiramiento y comprensión del enlace hay otros modos vibracionales como el que provoca un cambio en el ángulo de enlace (**flexión**). Esta flexión del enlace modifica las posiciones relativas de dos átomos unidos a un tercero. ^[49]

Por ejemplo, en el grupo metileno ($-\text{CH}_2-$) del propano ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$) los dos átomos de hidrógeno se acercan y se alejan uno de otro, provocando una disminución o un aumento del ángulo de enlace H-C-H del grupo metileno. Según sea el movimiento de dos átomos respecto a un





tercero siempre que haya cambio del ángulo de enlace pueden existir hasta cuatro modos vibracionales de flexión:

Si la flexión tiene lugar manteniendo los tres átomos implicados en un mismo plano:

- **Flexión simétrica en el plano (“scissors”)**: En este modo de vibración el ángulo de enlace aumenta y disminuye porque los dos átomos de los extremos se acercan o se alejan entre ellos. Este acercamiento-alejamiento se da en el mismo plano formado por los tres átomos. Este tipo de movimiento se asemeja a la de las tijeras cuando se abren y se cierran, ver figura 5.3a.
- **Flexión asimétrica en el plano (“rock”)**: En esta vibración el ángulo de enlace aumenta y disminuye porque el átomo central se acerca a uno de los dos extremos y por tanto se aleja del otro, manteniéndose siempre los tres átomos en el mismo plano, su denominación *rock* viene de la similitud entre este movimiento vibracional y el movimiento de una pareja bailando *rock-and-roll*, ver figura 5.3b.

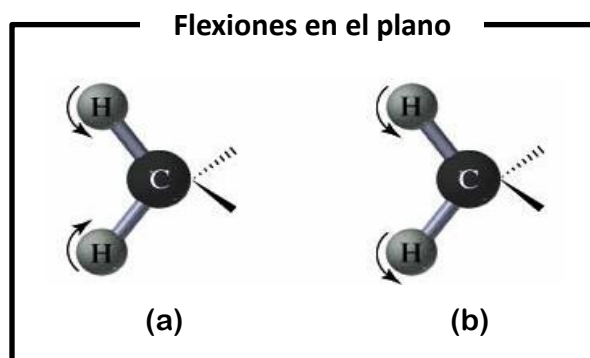
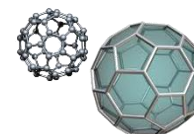


Figura 5.3 Flexiones en el plano a) Simétrica (“scissors”), b) Asimétrica (“rock”).^[49]

Hay dos tipos de vibración si la flexión coloca a los tres átomos implicados fuera del plano original común:

- **Flexión simétrica fuera del plano (“twist”)**: el ángulo de enlace aumenta y disminuye porque los dos átomos de los extremos se acercan o se alejan entre ellos, ver figura 5.4a.
- Este acercamiento-alejamiento se da fuera del plano formado por los tres átomos.
- **Flexión asimétrica fuera del plano (“wag”)**: el ángulo de enlace aumenta y disminuye porque el átomo central se acerca a uno de los dos extremos y por tanto se aleja del otro. Este movimiento del átomo central se da fuera del plano formado por los tres átomos implicados, ver figura 5.4b.



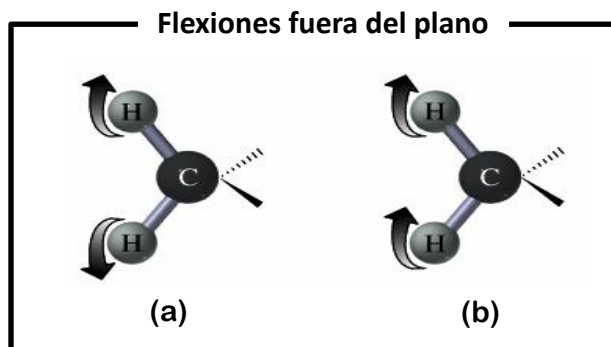
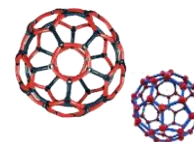


Figura 5.4 Flexiones fuera del plano a) Simétrica (“twist”) y b) Asimétrica (“wag”).^[49]

Aunque se acaba de explicar el movimiento vibracional de los enlaces por comparación con el movimiento de un muelle hay que tener en cuenta que la similitud no es del todo exacta. En un muelle las dos masas pueden vibrar a cualquier frecuencia y amplitud mientras que las vibraciones de las moléculas están cuantizadas, es decir, los átomos pueden vibrar sólo a frecuencias específicas conocidas como estados de vibración.^[49]

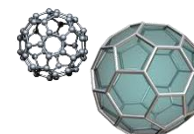
La intensidad de la absorción de radiación infrarroja tiene relación directa con la magnitud del momento dipolar de manera que cuanto mayor es el momento dipolar más intensa es la absorción. Por ejemplo, la absorción infrarroja de los enlaces O-H es más intensa que la de los enlaces C-H porque los enlaces O-H son más polares.^[49]

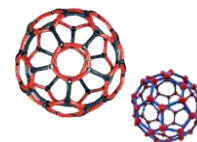
5.2.2.2 Absorciones características de los grupos funcionales.

Para medir una muestra, un rayo de luz infrarroja atraviesa la muestra, y se registra la cantidad de energía absorbida en cada longitud de onda. Esto puede lograrse escaneando el espectro con un rayo monocromático, el cual cambia de longitud de onda a través del tiempo, o usando una transformada de Fourier para medir todas las longitudes de onda a la vez. A partir de esto, se puede trazar un espectro de transmitancia o absorbancia, el cual muestra a cuales longitudes de onda la muestra absorbe el IR, y permite una interpretación de cuales enlaces están presentes.^[49]

Esta técnica funciona exclusivamente con enlaces covalentes, y como tal es de gran utilidad en química orgánica. Espectros nítidos se obtienen de muestras con pocos enlaces activos al IR y altos niveles de pureza. Estructuras moleculares más complejas llevan a más bandas de absorción y a un espectro más complejo.^[50]

La interpretación completa del espectro de IR es difícil porque la mayor parte de las moléculas orgánicas tienen docenas de diferentes estiramientos de enlace y movimientos de doblamiento y, por lo tanto, docenas de absorciones. No es necesario interpretar por completo un



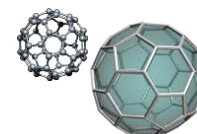


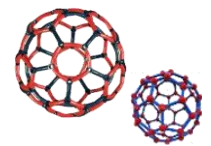
espectro de IR para obtener información estructural útil. La mayor parte de los grupos funcionales tienen bandas de absorción en el IR características que no cambian de un compuesto a otro. La tabla 5.2 lista las bandas IR características de algunos grupos funcionales comunes.

Tabla 5.2 Absorciones IR características de algunos grupos funcionales.^[49]

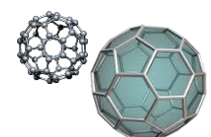
Grupo Funcional	Absorción (cm ⁻¹)	Intensidad
Alcano C—H	2850-2960	Media
Alqueno =C—H C=C	3020-3100 1640-1680	Media Media
Alquino ≡C—H C≡C	3300 2100-2260	Fuerte Media
Haluro de alquilo C—Cl C—Br	600-800 500-600	Fuerte Fuerte
Alcohol O—H C—O	3400-3650 1050-1150	Fuerte, Amplia Fuerte
Areno C—H Anillo Aromático	3030 1660-2000 1450-1600	Débil Débil Media
Amina N—H C—N	3300-3500 1030-1230	Media Media
Compuesto Carbonílico C=O	1670-1780	Fuerte
Ácido Carboxílico HO—C=O	2500-3100	Fuerte, Amplia
Nitrilo C≡N	2210-2260	Media
Nitro NO ₂	1540	Fuerte

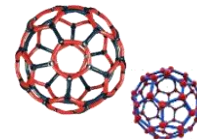
- Los grupos carbonilo, que están presentes en los aldehídos (RCHO), las cetonas (RCOR), los ácidos carboxílicos (RCOOH), los ésteres (RCOOR'), las amidas (RCONHR'), etc dan lugar a absorciones intensas en la región del espectro de infrarrojo situada entre 1780-1640 cm⁻¹.
- **ALDEHIDOS:** Los aldehídos saturados absorben a 1730cm⁻¹, mientras que los aldehídos adyacentes a dobles enlaces o a anillos aromáticos absorben a 1705cm⁻¹.
- **CETONAS:** Las cetonas de cadena abierta y cíclica de seis miembros absorben a 1715 cm⁻¹, las cíclicas de cinco miembros absorben a 1750 cm⁻¹, y las adyacentes a un doble enlace o anillo aromático lo hacen a 1690 cm⁻¹.





- **ESTERES:** Los ésteres saturados absorben a 1735 cm^{-1} , y los ésteres vecinos a un anillo aromático o a un doble enlace absorben a 1715 cm^{-1} .
- **ALCANOS:** El espectro de infrarrojo de un alcano proporciona poca información, ya que no están presentes grupos funcionales y todas las absorciones se deben a estiramientos y flexiones de los enlaces C-H y C-C. Los enlaces C-H absorben en el intervalo de 2850 a 2960 cm^{-1} , mientras que los enlaces C-C absorben en el intervalo 800 a 1300 cm^{-1} .
- **LOS ALQUENOS,** el estiramiento de los enlaces C=C da lugar a bandas relativamente débiles en los espectros de IR, porque este grupo funcional carece por lo general de un momento dipolar significativo. De ahí que en el caso de alquenos simétricos no se observe ninguna absorción, pero varias absorciones debidas a estiramientos, las cuales pueden aprovecharse para la identificación estructural. Los enlaces vinilo =C-H absorben de 3020 a 3100 cm^{-1} , y los enlaces alqueno C=C suelen presentar una absorción aprox. A 1650 cm^{-1} , aunque en algunos casos ésta puede ser un tanto débil y difícil de ver con claridad.
- **LOS ALQUINOS** mono- y disustituidos tiene enlaces =C-H que proporcionan absorciones específicas por flexión fuera del plano en el intervalo 700 a 1000 cm^{-1} . Los alquinos y los **NITRILOS** presentan absorciones características en los espectros de IR. Debido a la polaridad del grupo nitrilo su absorción característica a 2250 cm^{-1} es muy fuerte, mientras que la absorción del triple enlace C-C aparece a 2230 cm^{-1} pero es mucho más débil, y en el caso de alquinos simétricos no se observa. Si el alquino es terminal el alargamiento del enlace C=C-H provoca la aparición de una banda a 3350 cm^{-1} .
- Los alquinos presentan una absorción por estiramiento del triple enlace en el intervalo de 2100 a 2260 cm^{-1} , una banda que es mucho más intensa para los alquinos terminales que para los alquinos internos. Los triples enlaces simétricamente sustituidos no presentan absorción en absoluto. Alquinos terminales tienen también un estiramiento característico de C-H a 3300 cm^{-1} . Esta banda es diagnóstica para alquinos terminales, dado que es muy intensa y bastante aguda.
- **ALCOHOLES:** El grupo funcional O-H de los alcoholes es fácil de distinguir en el IR. Los alcoholes tiene una banda característica en el intervalo de 3300 a 3600 cm^{-1} que usualmente es ancha e intensa.
- **AMINAS:** Las aminas también son fáciles de distinguir en el infrarrojo, ya que presentan una absorción característica en el intervalo de 3300 a 3500 cm^{-1} . Aunque los alcoholes





también absorben en este intervalo, la absorción de una amina es mucho más aguda y menos intensa que una banda de hidroxilo.

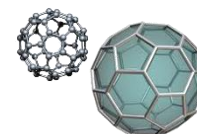
- **LOS COMPUESTOS AROMÁTICOS** tienen absorciones características debido a la presencia del sistema pi cíclico. Las absorciones debidas al alargamiento de los enlaces $C_{\text{aromático}}-H$ aparecen inmediatamente por encima de 3000 cm^{-1} .
- Por otra parte entre $1000-800\text{ cm}^{-1}$ aparecen una serie de bandas que dependen del grado de sustitución del anillo aromático y de la posición relativa de los sustituyentes de dicho anillo.
- Casi todas las bandas distintivas de los grupos funcionales aparecen a frecuencias superiores a 1200 cm^{-1} . Las frecuencias de las bandas de IR de grupos funcionales son características y rara vez varían de un compuesto a otro pero la intensidad y la anchura de la banda sí varía. Además la interacción entre grupos funcionales dentro de una molécula puede dar origen a cambios en la frecuencia e intensidad de las bandas.
- La región entre $1200-700\text{ cm}^{-1}$ se conoce como región de las huellas digitales denominada así porque en ella cada compuesto presenta un conjunto de bandas característico que lo diferencia del resto de los compuestos.

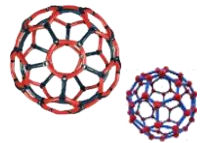
5.3 Análisis Térmico.

5.3.1 Introducción.

El análisis térmico abarca el grupo de técnicas en las que se mide una propiedad física de un sistema (sustancia o un material) en función de la temperatura mientras se le somete a un programa de temperatura controlado. Se pueden distinguir más de una docena de métodos térmicos que difieren en las propiedades medidas y en los programas de temperatura. Estos métodos encuentran una amplia aplicación tanto en el control de calidad como en investigación de productos farmacéuticos, arcillas y minerales, metales y aleaciones, polímeros y plásticos. Los efectos del calor sobre los materiales pueden ser varios y producir cambios en muchas de sus propiedades.

En el análisis térmico, los cambios de peso configuran la base de la termogravimetría (TG), mientras que la medida de los cambios de energía constituye la base del análisis térmico diferencial (DTA) y de la calorimetría diferencial de barrido (DSC). Así por ejemplo, la termogravimetría nos dice cuándo una muestra pierde o gana peso y cuánto, mientras que el DTA y el DSC nos dice si una reacción o cambio físico es endotérmico o exotérmico, y a menudo es capaz de medir la variación de calor. Estas técnicas se pueden aplicar al estudio de casi cualquier





sustancia; sin embargo, existen otra serie de propiedades que también pueden ser medidas aunque las técnicas a las que dan lugar sean de aplicación más limitada. .

5.3.2 Análisis Termogravimétrico (TGA).

5.3.2.1 Fundamento.

En un análisis termogravimétrico, se registra de manera continua la masa de una muestra colocada en una atmósfera controlada, en función de la temperatura o del tiempo. En el primer caso (experimento dinámico) la temperatura de la muestra va aumentando de manera controlada (normalmente de forma lineal con el tiempo), y en el segundo (experimento isoterma), la temperatura se mantiene constante durante todo el experimento. La representación de la masa o del porcentaje de masa en función del tiempo o de la temperatura se denomina termograma o curva de descomposición térmica. Existen otros tipos de análisis denominados de termogravimetría diferencial (figura 5.5) donde se registra o representa la variación de masa o derivada con respecto a la temperatura o respecto al tiempo dependiendo de que el experimento sea dinámico o isoterma respectivamente. ^[51]

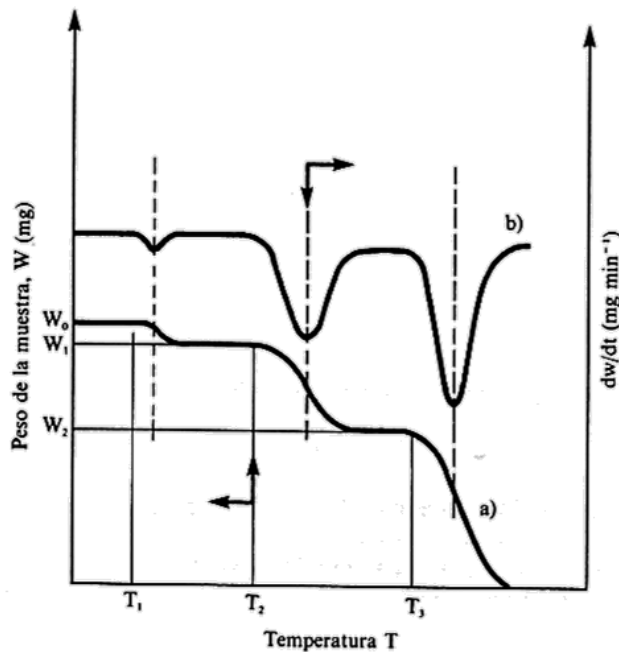
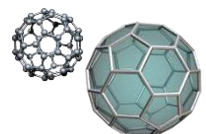
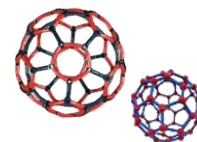


Figura 5.5 Termogramas (a) diferencial y (b) convencional. ^[51]

5.3.2.2 Sistema.

Los instrumentos comerciales modernos empleados en termogravimetría constan de una balanza analítica sensible, un horno, un sistema de gas de purga para proporcionar una atmósfera inerte (o algunas veces reactiva) y un microprocesador/microordenador para el control del





instrumento, adquisición y visualización de datos. Además, existe la opción de añadir un sistema para cambiar el gas de purga en las aplicaciones en las que este gas debe cambiarse durante el experimento.

5.3.2.3 Balanza.

Son asequibles comercialmente diversos diseños diferentes de termobalanzas que son capaces de proporcionar información cuantitativa sobre muestras cuyas masas van desde 1 g hasta 100 g. Sin embargo, el tipo de balanza más común tiene tan sólo un intervalo entre 5 y 20 mg. Si bien, el soporte de la muestra debe estar situado en el horno, el resto de la balanza debe estar aislado térmicamente del horno. La figura 5.6 muestra el esquema de un diseño de termobalanza. Un cambio en la masa de la muestra provoca una desviación del brazo, que se interpone al paso de la luz entre una lámpara y uno de los dos fotodiodos. La disminución en la corriente fotodiódica se amplifica y alimenta la bobina E, que está situada entre los polos de un imán permanente F. El campo magnético generado por la corriente en la bobina devuelve al brazo a su posición original. La corriente amplificada del fotodiodo se recoge y transforma en información sobre la masa o pérdida de masa en el sistema de adquisición de datos. En muchos casos los datos de masa frente a temperatura pueden representarse inmediatamente o almacenarse para una posterior manipulación o visualización. ^[51]

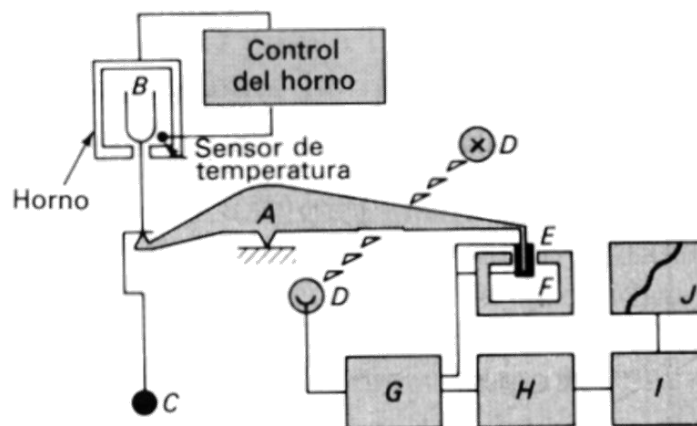
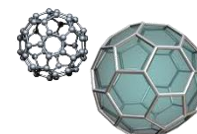
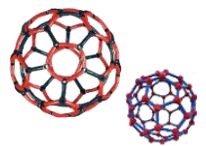


Figura 5.6 Esquema de un diseño de termobalanza: A) brazo; B) copa y soporte de muestra; C) contador de peso; D) lámpara y fotodiodos; E) bobina; F) imán; G) control del amplificador; H) calculador de tara; I) amplificador; J) registro ^[51]

5.3.2.4 Horno.

En la figura 5.7 se muestra una fotografía de un sistema termogravimétrico típico donde se observa la disposición del horno. El intervalo de temperaturas de la mayoría de los hornos que se usan en termogravimetría va desde la temperatura ambiente hasta 1500 °C. A menudo se pueden variar las velocidades de calentamiento o enfriamiento del horno desde aproximadamente cero





hasta valores tan elevados como 200 °C/min. Para evitar la transferencia de calor a la balanza es necesario aislar y refrigerar el exterior del horno. Normalmente se utiliza nitrógeno y argón para purgar el horno y prevenir la oxidación de la muestra. En algunos análisis es deseable cambiar los gases de purga a lo largo del análisis. ^[51]



Figura 5.7 Fotografía de un sistema termogravimétrico típico con disposición de horno. ^[51]

5.3.2.5 Preparación de muestra.

En general, la preparación de una muestra para realizar análisis termogravimétrico no conlleva dificultades. La figura 5.8 muestra un esquema sobre la manipulación de muestra para situarla en el interior del horno de la balanza termogravimétrica. Se adiciona una cantidad relativamente pequeña de muestra sobre una cápsula de platino y ésta se suspende, mediante un soporte, de un alambre en forma de gancho quedando finalmente en el interior del horno que a su vez está aislado del exterior mediante un tubo de vidrio. La propia termobalanza se utiliza para pesar la masa inicial de muestra.

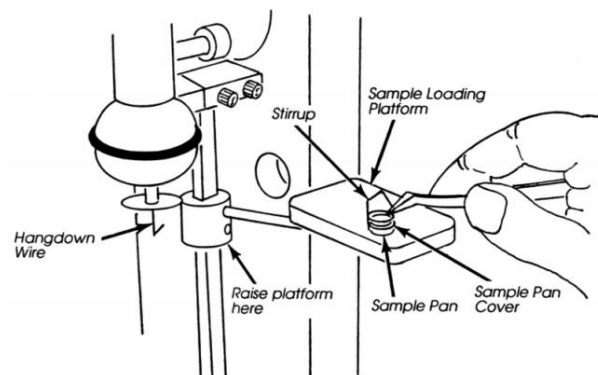
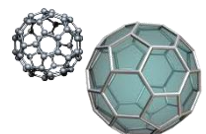


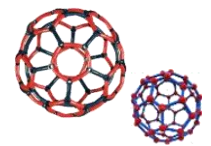
Figura 5.8 Esquema sobre la manipulación de muestra para situarla en el interior del horno de la balanza termogravimétrica. ^[51]

5.4 Determinación de pesos moleculares.

5.4.1 Viscosimetría Intrínseca ($[\eta] = k \cdot \overline{M}_v^a$)

“La **viscosidad** es la medida de la resistencia que un fluido ofrece bajo la acción de una fuerza aplicada.” Las macromoléculas se caracterizan porque imparten a las soluciones una gran viscosidad y está relacionada con el volumen que ocupa la macromolécula en





solución. A medida que el peso molecular es mayor la macromolécula ocupará mayor volumen y su viscosidad será mayor.

La utilidad de la viscosidad de una disolución como medida del peso molecular de un polímero, ha sido demostrada por Staudinger (1930) en sus primeros trabajos.

La viscosidad de una disolución es básicamente la medida del tamaño o extensión en el espacio de las moléculas de un polímero. Ésta se relaciona empíricamente con el peso molecular para polímeros; la simplicidad en la medida y la utilidad de la correlación viscosidad-peso molecular son tan buenas, que las medidas de viscosidad constituyen una herramienta extremadamente valiosa para la caracterización de las moléculas poliméricas. ^[52]

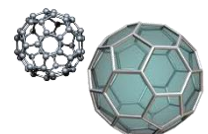
Tabla 5.3 Nomenclatura de la viscosidad de disoluciones. ^[52]

Nombre Común	Nombre Recomendado por la IUPAC	Definición	Símbolo
Viscosidad Relativa	Relación de viscosidades	$\eta_r = \frac{\eta}{\eta_0} \approx \frac{t}{t_0}$	η_r ó η_{rel}
Viscosidad Específica	---	$\eta_{sp} = \eta_r - 1 = \frac{(\eta - \eta_0)}{\eta_0} \approx \frac{(t - t_0)}{t_0}$	η_{sp} ó η_{esp}
Viscosidad Reducida	Índice de viscosidad	$\eta_{red} = \frac{\eta_{sp}}{C}$	η_{red}
Viscosidad Inherente	Índice de viscosidad logarítmico	$\eta_{inh} = \frac{(\ln \eta_r)}{C}$	η_{inh}
Viscosidad Intrínseca	Índice de viscosidad limite	$[\eta] = \lim_{C \rightarrow 0} \left(\frac{\eta_{sp}}{C} \right) = \lim_{C \rightarrow 0} \left[\frac{(\ln \eta_r)}{C} \right]$	$[\eta]$ ó LVN

5.4.1.1 Fundamento.

Las medidas de la viscosidad de una disolución corrientemente se realizan por comparación del t , *tiempo de flujo*, requerido para que un volumen determinado de disolución de polímero pase a través de un tubo capilar con el correspondiente tiempo de flujo, t_0 , para el disolvente. A partir de t , t_0 y de la concentración de soluto, se obtienen varias magnitudes cuyas ecuaciones definitorias y nombres se dan en la tabla 5.3. ^[52]

La viscosidad de una disolución diluida se mide en viscosímetros capilares del tipo de Ostwald-Fenske o Ubbelohde (figura 5.9a y 5.9b, respectivamente). El último posee la ventaja de que la medida es independiente de la cantidad de disolución en el viscosímetro; se pueden realizar medidas para una serie de concentraciones con relativa facilidad por diluciones sucesivas.



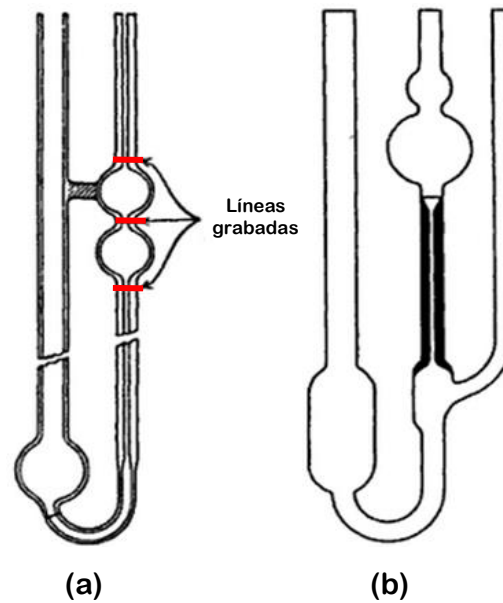
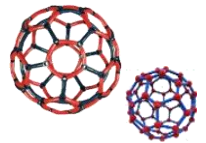


Figura 5.9 Viscosímetros capilares utilizados para medidas de viscosidad de polímeros en disolución: (a) Ostwald-Fenske; (b) Ubbelohde. ^[52]

La viscosidad ^[52] se mide determinando la razón a la cual un líquido o un gas fluyen a través de un tubo de vidrio con diámetro pequeño. En 1844 Jean Louis Marie Poiseuille demostró que el volumen del líquido (V) que fluye en un tubo capilar por unidad del tiempo (t) es proporcional al radio del tubo (r), de la presión que empuja al líquido en del tubo (P), de la longitud del tubo (l), y de la viscosidad del líquido (η). El volumen de líquido que fluye a través de una sección transversal dada en un tiempo t es:

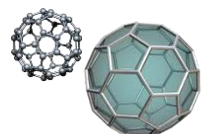
$$V = \frac{\pi r^4 P}{8\eta l} t$$

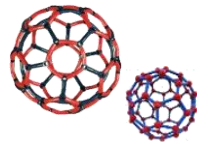
La viscosidad se reporta en unidades llamadas poise. La viscosidad del agua a temperatura ambiente es cercana a 1 centipoise (cP). Ya que las moléculas más cercanas a las paredes del tubo capilar se adhieren al vidrio, la viscosidad mide flujo de fluido en el centro, es decir, mide la tasa de flujo de las moléculas más allá de esta capa de moléculas más o menos inmóviles. La viscosidad por lo tanto depende de cualquier factor que pueda influenciar la facilidad con la cual las moléculas se deslizan. Los líquidos son menos viscosos mientras la temperatura aumenta. La viscosidad del agua, por ejemplo, disminuye a partir de 1.77 cP a 0 °C a 0.28 cP a 100 °C.

La viscosidad de una solución se puede medir por el tiempo de caída de la solución (t) respecto al tiempo de caída del solvente puro (t_0), ésta es la llamada **viscosidad relativa**:

$$\eta_{rel} = \frac{\eta_{soluc}}{\eta_{solvente}} = \frac{t}{t_0}$$

Se define a la **viscosidad específica** como la viscosidad relativa menos una unidad.





$$\eta_{esp} = \eta_{rel} - 1$$

La **viscosidad reducida** se define como el cociente de la viscosidad específica entre la concentración de la solución, expresada en g/dL.

$$\eta_{red} = \frac{\eta_{esp}}{C}$$

Y también se tiene la **viscosidad inherente**, que es la relación de la viscosidad relativa logarítmica entre la concentración de la solución.

$$\eta_{inh} = \left(\frac{\ln \eta_{rel}}{C} \right)$$

Es necesario determinar el valor de estas viscosidades para llegar a obtener la viscosidad intrínseca $[\eta]$, sinónimo del peso molecular del polímero en cuestión, pues ésta es la viscosidad cuando la concentración tiende a cero.

$$[\eta] = \left(\frac{\eta_{esp}}{C} \right)_{C \rightarrow 0}$$

Que queda definida por la ecuación de Huggins, con K_H = constante de Huggins.

$$\frac{\eta_{esp}}{C} = [\eta] + K_H [\eta]^2 C$$

La **viscosidad intrínseca, es la ordenada al origen resultado de graficar la viscosidad reducida y/o la viscosidad inherente contra la concentración**, como se muestran en la figura 5.10. Se puede utilizar cualquiera, la viscosidad reducida o la inherente, las cuales teóricamente divergen de la misma ordenada. ^[52]

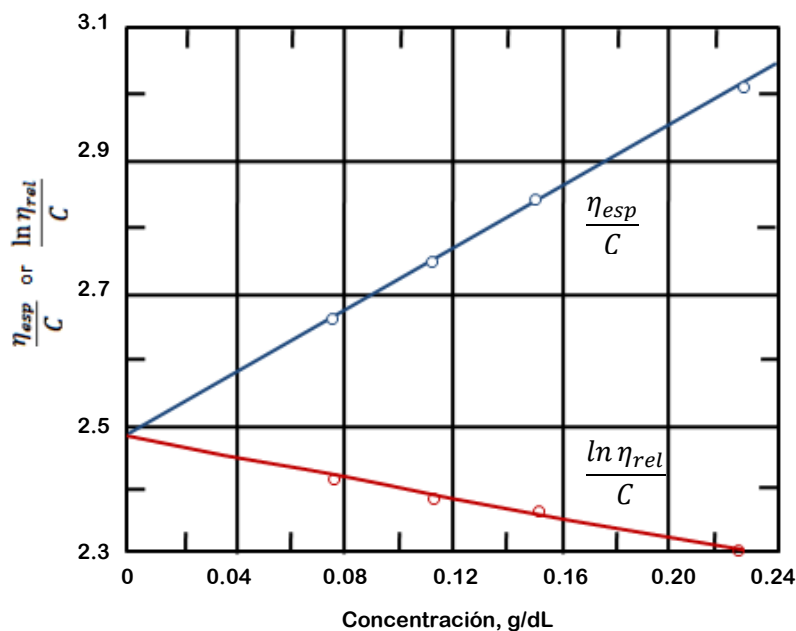
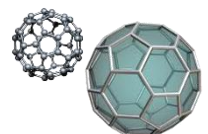
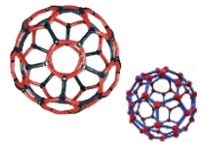


Figura 5.9 Curvas de viscosidad reducida e inherente frente a la concentración para un poliestireno en benceno. ^[52]





Staudinger propuso la relación:

$$[\eta] = kM$$

La **viscosidad intrínseca** se relaciona con el peso molecular promedio del polímero mediante la ecuación de **Mark-Houwink** (modificación a la ecuación de Staudinger).^[53]

$$[\eta] = kM_w^\alpha$$

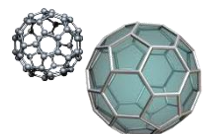
Donde M_w es el peso molecular promedio y K y a son constantes empíricas para un polímero en un determinado solvente, las cuales se reportan en los manuales y se determinan mediante una calibración con varias muestras de polímero monodisperso o de distribución muy estrecha de diferentes masas moleculares.

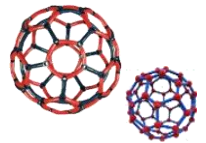
5.5 Reología (Viscosimetría).

5.5.1 Fundamento.

La ciencia de los materiales ha estudiado el flujo y las propiedades de deformación de la materia desde el siglo 17. El termino reología fue utilizado por primera vez en física y química por E. C. Bingham y M. Reiner en 1929 cuando la Sociedad Americana de Reología fue fundada en Columbus, Ohio.^[54] El comportamiento reológico de los polímeros implica varios fenómenos muy diversos que pueden relacionarse en algún grado con diferentes mecanismos moleculares. Estos fenómenos y sus principales mecanismos asociados son los siguientes:

- Flujo viscoso*, es la deformación en masa irreversible del material polimérico asociado al deslizamiento irreversible, unas sobre otras, de las cadenas moleculares.
- Elasticidad de los cauchos y afines*, en la que se conserva la libertad de movimiento local asociada a los movimientos de cadenas pequeña escala, pero están impedidos los movimientos a gran escala (flujo) por la restricción de una estructura reticular.
- Viscoelasticidad*, en la que la deformación de la muestra de polímeros es reversible pero depende del tiempo y está asociado (como la elasticidades el caucho) con la distorsión de las cadenas de polímeros a partir de sus conformaciones de equilibrio, por un movimiento activo de los segmentos que implica rotación alrededor de los enlaces químicos.
- Elasticidad de Hooke*, en la que el movimiento de los segmentos de la cadena están drásticamente restringidos y probablemente solo implica alargamiento de los enlaces y deformaciones de los ángulos de enlace: el material se comporta como un cristal.



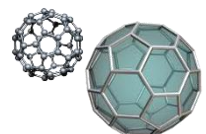


Las propiedades mecánicas estudiadas por la reología se pueden medir mediante reómetros (figura 5.11). Estos son instrumentos que permiten someter al material a diferentes tipos de deformaciones controladas y medir los esfuerzos o viceversa. ^[54]



Figura 5.10 Reómetro comercial CVO Bohlin manufacturado por Malvern Inc (Reino Unido). ^[54]

Existen dos métodos para medir la viscosidad. El primero es variar la deformación (velocidad de corte) y medir la fuerza resultante. Este tipo de instrumentos se denominan “instrumentos de deformación controlada” (strain controlled rheometer). El segundo es aplicar una fuerza controlada a la muestra y medir la deformación resultante (stress controlled rheometer). Este tipo de instrumentos es de diseño más moderno y especial para mediciones a muy bajas velocidades de corte. Los reómetros pueden ser divididos en instrumentos de control de calidad y en instrumentos para investigación y desarrollo. Los instrumentos para control de calidad son aquellos que no poseen una geometría de corte controlada, lo cual significa que la velocidad de corte no está definida, es decir, que la viscosidad medida no es la viscosidad absoluta, la cual es una propiedad intrínseca del material, independiente del tipo de instrumento utilizado para la medición. Lo cual no significa que los instrumentos de control de calidad no sean útiles. Son más robustos, simples y adecuados para el control de procesos industriales. Sin embargo, los instrumentos para investigación y desarrollo poseen una geometría de corte controlada, es decir, que la velocidad de corte puede ser controlada y variada para obtener datos de viscosidad a diferentes velocidades de corte. ^[55] El esfuerzo cortante en este reómetro es impuesto por la geometría mediante la velocidad angular, mediante la relación entre el momento y la velocidad angular se puede calcular analógicamente el esfuerzo cortante y la razón (tasa) de corte aplicados. Alguna de las geometrías comunes en este tipo de reómetros se puede ver en la figura 5.12. ^[55]



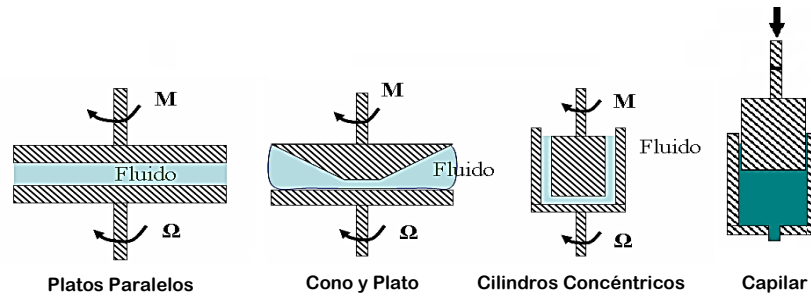
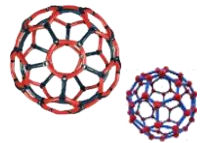


Figura 5.11 Tipos de geometrías que se utilizan en un reómetro. ^[55]

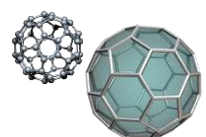
El cono y plato es uno de los diseños más populares pues este aplica una velocidad de corte uniforme a toda la muestra, caso muy diferente al de geometría de platos paralelos que presenta una variación de velocidad de corte en la dirección radial. Ambas geometrías pueden sufrir efectos de borde que distorsionan las mediciones de viscosidad. Sin embargo es importante destacar que esta distorsión es mucho más importante en el caso de la geometría cono y plato.

Algunas de las propiedades reológicas más importantes son:

- Viscosidad aparente (relación entre esfuerzo de corte y razón de corte).
- Coeficientes de esfuerzos normales.
- Viscosidad compleja (respuesta ante esfuerzos de corte oscilatorio).
- Módulo elástico (o de almacenamiento) y modulo viscoso (o de perdida) (comportamiento viscoelástico lineal).
- Funciones complejas de viscoelasticidad no lineal.

5.5.1.1 Viscosimetría.

La viscosidad es una medida de la resistencia del fluido al corte, cuando el fluido está en movimiento. Un fluido no puede resistir esfuerzos de corte sin moverse, pero un sólido sí. La viscosidad se debe principalmente a las interacciones entre las moléculas del fluido. Una gran cantidad de fluidos, casi todos de interés industrial, presentan desviaciones de la ley de Newton al ser su viscosidad una función de la velocidad de cizalla aplicada; la diferencia básica entre el comportamiento Newtoniano y el no Newtoniano es la longitud de la molécula del fluido, de forma que aquellos fluidos con moléculas de pequeño tamaño (por ejemplo, agua, metanol, etanol) presentan un comportamiento Newtoniano en contraposición de aquellos (disoluciones de polímeros, polímeros fundidos) que posean moléculas de mayor tamaño. En la figura 5.13 se representa el esfuerzo de corte frente a la velocidad para algunos de los comportamientos que se alejan de la ley de Newton. Este tipo de curvas se denominan normalmente curvas de flujo y se usan corrientemente para expresar el comportamiento reológico de los fluidos.



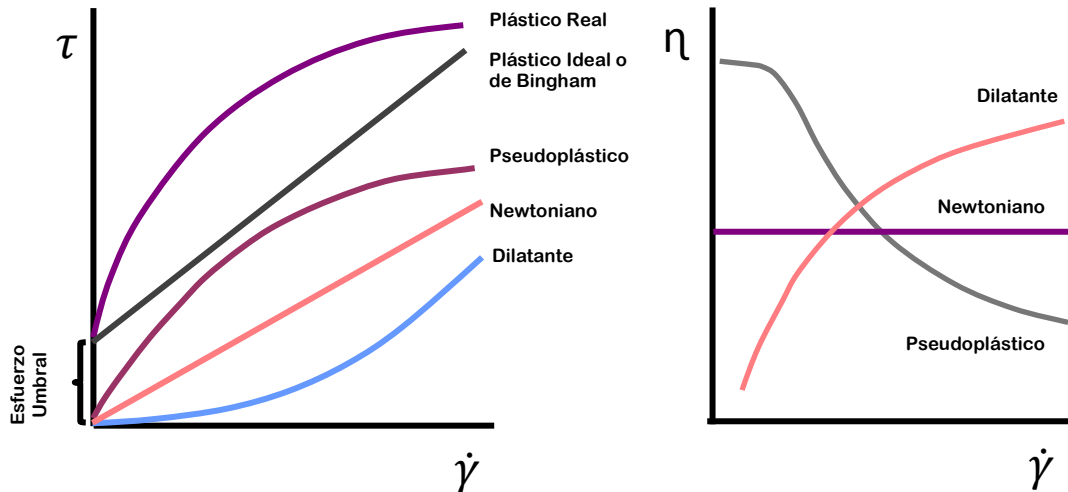
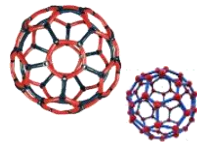
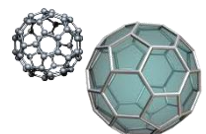


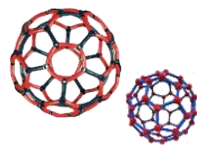
Figura 5.123 Curvas de flujo para distintos tipos de comportamientos. ^[55]

Cabe destacar los comportamientos que a continuación se describen:

- Comportamiento dilatante (*shear thickening*):** Lo presentan aquellos fluidos que ven aumentada su viscosidad al incrementar la velocidad de cizalla aplicada, causado por reorganizaciones en su microestructura. Los fluidos que siguen este comportamiento son poco numerosos, podríamos citar suspensiones de almidón en agua, y ciertas suspensiones de PVC.
- Comportamiento plástico:** La plasticidad es un fenómeno que muestran ciertos materiales que se comportan como sólidos elásticos, almacenando una cierta cantidad de energía, cuando estos materiales son sometidos a esfuerzos menores que cierto valor umbral (esfuerzo de rendimiento); mientras que con un esfuerzo superior al umbral se deforman continuamente como un fluido, siendo el esfuerzo una función, lineal o no, de la velocidad de deformación. Ejemplos típicos de este tipo de materiales son la pasta dentífrica, mayonesa, mermelada, clara de huevo y nata batidos.
- Comportamiento pseudoplástico (*shear thinning*):** Son materiales que ven reducida su viscosidad al aumentar la velocidad de deformación. Muchos materiales muestran este tipo de comportamiento en mayor o menor grado y es el comportamiento más común. Así por ejemplo, numerosas sustancias que se encuentran en emulsiones, suspensiones, o dispersiones son ejemplos de este tipo de fluidos.

Quizá, por ser el comportamiento más común, y encontrarse en gran cantidad de sustancias de aplicación industrial ha sido ampliamente estudiado. Disoluciones de polímeros y polímeros fundidos muestran este tipo de comportamiento, siendo la pseudoplásticidad más o





menos marcada dependiendo de la distribución de pesos moleculares y de la estructura del polímero en cuestión. La pseudoplasticidad de los polímeros fundidos o disueltos se puede explicar de acuerdo a la formación y ruptura de interacciones entre las moléculas del polímero y al desenmarañamiento de las mismas. En ausencia de cizalla, un polímero fundido se encontraría en un estado aleatorio de “equilibrio”, como el de la figura 5.14, en el cual la movilidad en las cadenas del polímero, propiciada por la temperatura, produce la simultánea desaparición y formación de interacciones entre las distintas cadenas poliméricas, siendo el resultado neto nulo; la presencia de dichas interacciones y los posibles enmarañamientos entre las cadenas poliméricas (como podrían ser los mostrados en la figura 5.15) son los responsables de la viscosidad del fluido (η_0).



Figura 5.13 Representación esquemática de un polímero fundido en ausencia de cizallas. ^[55]

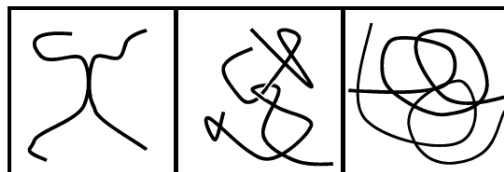


Figura 5.14 Esquema que muestra los posibles enmarañamientos o enlazamientos entre cadenas poliméricas. ^[55]

Cuando comienza a actuar un esfuerzo de cizalla sobre el fluido se produce una mayor destrucción de las interacciones entre las cadenas poliméricas, pero la movilidad térmica es capaz de compensarlas creándolas, dando lugar a cambios apenas observables en la viscosidad del fluido. Sin embargo, si se continúa aumentando el esfuerzo de cizalla, se puede alcanzar un momento a partir del cual se destruyen más interacciones de las que se crean, dando lugar a una pérdida de la estructura presente; por otra parte, se puede producir también un desenmarañamiento y una alineación de las cadenas poliméricas, que produce una mayor separación entre ellas (figura 5.16), siendo el resultado neto de ambos efectos un descenso en la viscosidad del fluido (pseudoplasticidad).

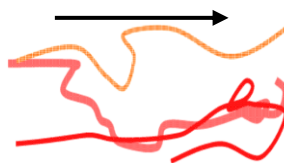
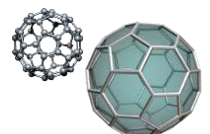
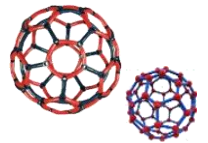


Figura 5.15 Representación esquemática de un polímero fundido en presencia de una cizalla elevada. ^[55]





5.6 Análisis de Tamaño de partícula (PSA)

El tamaño de partícula es una variable de interés significativo para los productores de recubrimientos, ya que esta tiene un impacto directo en la calidad del producto terminado. Propiedades ópticas tales como la opacidad, la fuerza del tinte, la apariencia de la película, la resistencia al tiempo, y las propiedades como la dispersión, la molienda y la viscosidad, son todas funciones del tamaño de partícula. Por lo tanto es claro que los fabricantes intentan optimizar la calidad de su producto y necesitan por ello métodos cada vez más confiables para medir el tamaño de partícula. ^[56]

5.6.1 Medición del Tamaño de Partícula.

El análisis del tamaño de partícula presenta un dilema singular ^[57]. En general, se trata de describir el tamaño de partícula mediante una sola cantidad, como diámetro, volumen o área superficial. El dilema surge porque las partículas son objeto de tres dimensiones para los cuales tres parámetros (longitud, anchura, altura) son requeridos para lograr una descripción completa de la partícula. Por esto no es posible describir una partícula usando un simple parámetro que describa la partícula. Por eso la mayor parte de las técnicas para medir el tamaño de partícula asumen que el material a ser medido es esférico.

5.6.2 Esfera Equivalente.

La esfera es la única forma que puede ser descrita con un simple parámetro, el cual es su diámetro, por lo que se busca aproximar el tamaño de la partícula al de una esfera equivalente. Es decir, se mide alguna propiedad dependiente del tamaño de la partícula, como el peso, el volumen o el área superficial. Un ejemplo de lo anterior se presenta a continuación con una esfera equivalente a un cilindro. Si se tienen las dimensiones de un cilindro, como se muestra en la figura 5.17, se puede obtener el diámetro de una esfera equivalente a partir de su volumen (d_v). ^[58, 59]

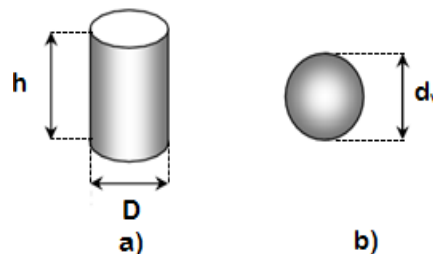
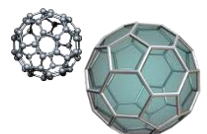


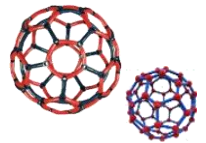
Figura 5.16 Dimensiones de un cilindro (a) y una esfera de diámetro equivalente (b). ^[58, 59]

Se tiene que:

$$\text{Volumen de un cilindro} = \frac{\pi}{4D^2}h$$

Y





$$\text{Volumen de la esfera} = \frac{\pi}{6d_v^3}$$

Si se igualan ambos volúmenes y se despeja d_v , se puede conocer el diámetro de la esfera de volumen equivalente:

$$d_v = \left(\frac{3}{2D^2h} \right)^{\frac{1}{3}}$$

Otros diámetros equivalentes que definen el tamaño de partícula son:

- Diámetro de una esfera con la misma área superficial que la partícula (d_s), donde la superficie es: $S = \pi d_s^2$
- Diámetro de una esfera con la misma relación superficie-volumen que una esfera (d_{sv}), donde: $d_{sv} = \frac{d_v^3}{d_s^2}$

En la figura 5.18, se muestran diferentes diámetros de la esfera equivalente usados en diferentes técnicas para medición de partículas. [59]

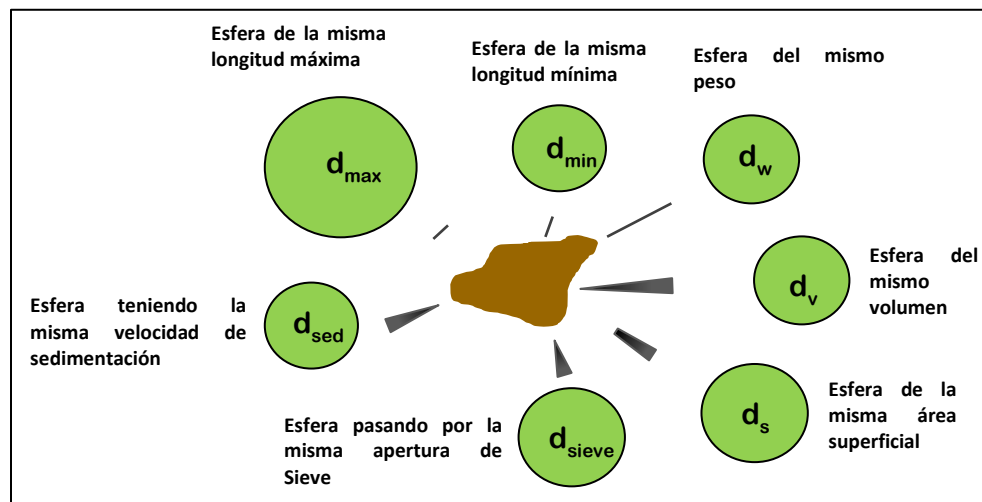


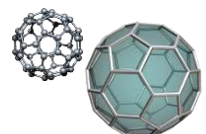
Figura 5.178 Diferentes medidas del tamaño de partícula para una partícula de pigmento. [58, 59]

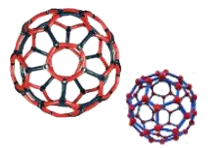
5.6.3 Métodos de medición de tamaño de partícula.

Existen diferentes métodos que permiten realizar mediciones precisas de las partículas, o bien hacer estimaciones prácticas de su tamaño. Algunos métodos son Tamices, Sedimentación, Electrozone Sensing (Coulter Counter), Difracción Laser, Microscopía, entre otras. [59]

5.6.3.2 Método de Dispersión de Luz Dinámica.

Dispersión de luz dinámica (también conocida como espectroscopía de correlación fotónica o cuasi-elástica de dispersión de luz) es una técnica en la física que se puede utilizar para determinar el perfil de distribución de tamaño de pequeñas partículas en suspensión o polímeros en solución. [60] También se puede utilizar para investigar el comportamiento de los fluidos





complejos tales como soluciones concentradas de polímeros.^[49] Se basa en que la luz dispersada por partículas con movimiento browniano tiene un desplazamiento minúsculo de su longitud de onda por el habitual efecto Doppler. El desplazamiento es tan pequeño que solo puede medirse por medio de rayos laser, que son estrictamente monocromáticos y muy intensos figura 5.20a. El desplazamiento de la longitud de onda, que se muestra como un ensanchamiento de línea, se usa para determinar el coeficiente de difusión de las partículas, el que a su vez permite calcular su radio de acuerdo con la siguiente ecuación.^[60]

$$D = \frac{RT}{6\pi\eta rN}$$

Donde R es la constante de los gases ideales, T es la temperatura absoluta, N es el número de Avogadro, r el radio y η la viscosidad del medio de suspensión. Las mediciones se hacen exponiendo la muestra a un haz de luz y detectando los patrones angulares de luz dispersada por partículas de distintos tamaños figura 5.19b. La forma de la partícula debe ser determinada por otra técnica o medio. La polidispersión añade una complicación más a este método de determinación de tamaño de partícula.^[56]

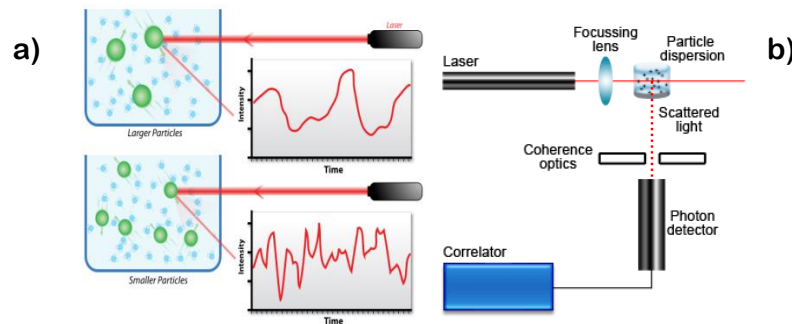
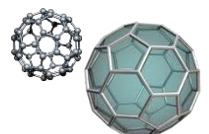
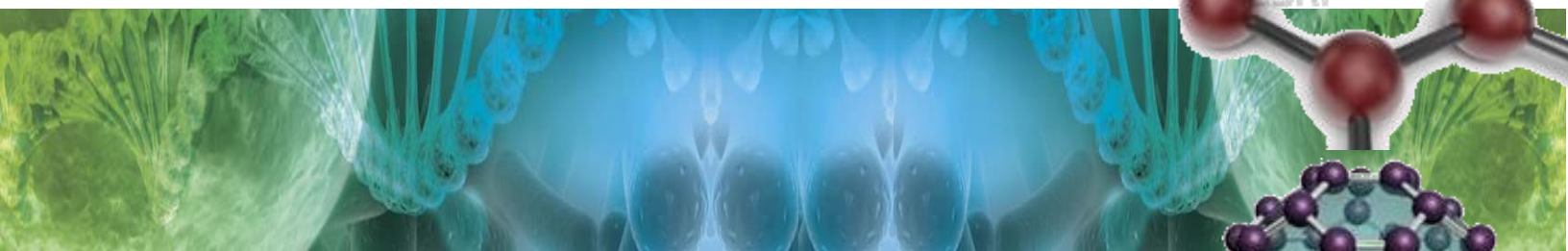


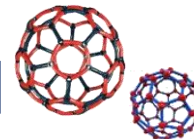
Figura 5.19 a) Hipotética dispersión dinámica de luz de dos muestras: Las partículas más grandes se encuentran en la parte superior y las más pequeñas en la parte inferior. b) Diagrama esquemático de un equipo convencional de Dispersión de Luz Dinámica.^[65, 60]



Capítulo 6



Fase Experimental



6.1 Síntesis de Nanocompuestos Poliacrílicos.

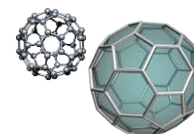
Los monómeros utilizados en la síntesis de esta investigación acrilato de butilo [$\text{CH}_2=\text{CHCOO}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$, $\geq 99\%$, contiene 10-60 ppm MEHQ como inhibidor], metil meta acrilato [$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_3$, contiene ≤ 30 ppm MEHQ como inhibidor, 99%], ácido acrílico [$\text{CH}_2=\text{CHCOOH}$, contiene 180-200 ppm MEHQ como inhibidor, 99%] nombrados en esta investigación como BuA, MMA y AA respectivamente ^[33, 36, 40, 45, 46] fueron adquiridos de Sigma Aldrich. De los cuales se removió el inhibidor señalado por las especificaciones de cada reactivo con Removedor de Inhibidor [Hidroquinona (HQ) y Monometil Éter Hidroquinona (MEHQ), CAS Number 311332]; así mismo se adquirió Hidroquinona al 1% de la marca HYCEL.

El iniciador persulfato de amonio [ULTRAPURE BIOREAGENT, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$] fue adquirido de J. T. Baker, nombrado APS ^[33, 36, 40]; el Tensoactivo de nombre nonilfenol etoxilado sulfatado sal de amonio de carácter aniónico [30%] fue adquirido de Polaquimia, S.A. de C.V. nombrado Tensoactivo iónico. El agua desionizada se adquirió de TEQUIMEC, S de R. L. de C.V. Como agente neutralizador se utilizó una solución de hidróxido de amonio [28.0-30.0%] de Fermont. Se utilizaron tal como se recibieron de la compañía.

Las nanopartículas utilizadas son dióxido de silicio [CAS Number: 112945-52-5], Bentonita [$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, CAS Number: 1302-78-9] de Sigma Aldrich, trióxido de aluminio [Al_2O_3], dióxido de titanio (IV) [TiO_2 , CAS Number: 13463-67-6] y óxido de Hierro (III) [Fe_2O_3 , CAS Number: 1309-37-1] ambos de Fermont, todas las nanopartículas fueron utilizadas tal como se recibieron de la compañía.

6.2 Síntesis del Látex Poliacrílico.

Como se mencionó en el Capítulo 2 de Marco Teórico la polimerización acrílica llevada a cabo por radicales libres consiste de tres pasos de reacción: Iniciación, propagación y terminación. A continuación en la figura 6.1 se muestra a detalle la preparación de las mezclas de reacción para cada una de las etapas de polimerización.



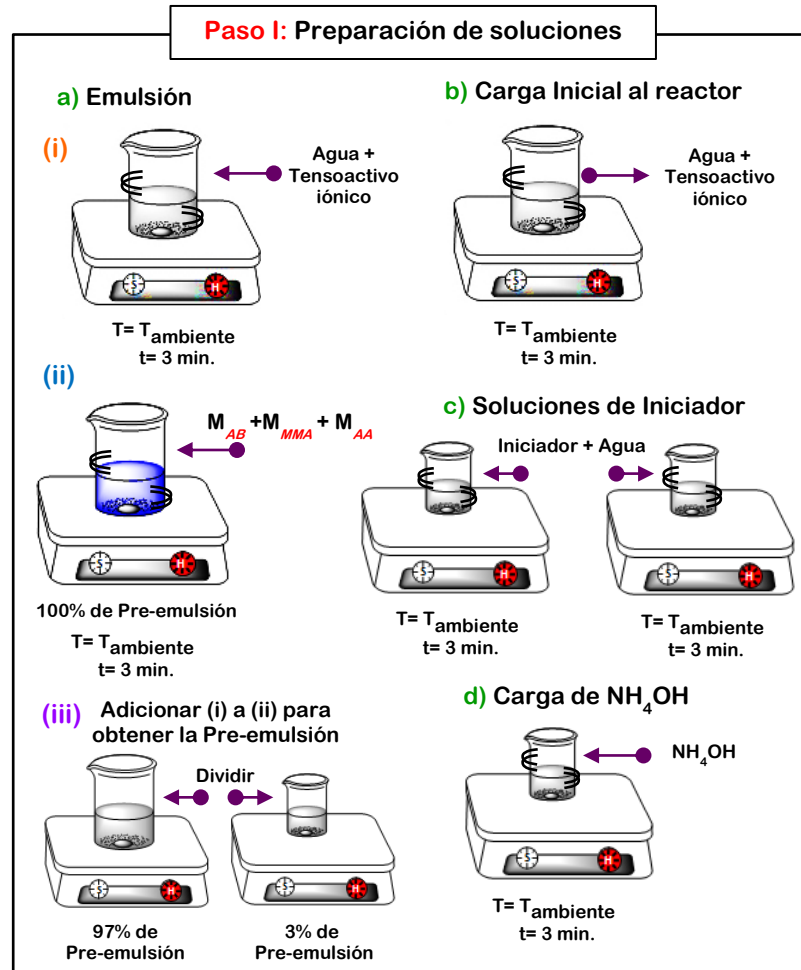
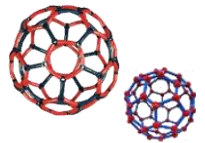


Figura 6.1 Proceso de preparación de cada una de las soluciones utilizadas en el desarrollo de la polimerización en emulsión vía radicales libres del poliacrílico Control.

Una vez comprendida la preparación de muestras se describe a detalle cada una de las etapas de reacción llevadas a cabo para la síntesis del látex poliacrílico control.

Para efecto de correlacionar lo que se mencionó en el Capítulo del Marco Teórico se muestra un esquema que resume las etapas de reacción de esta síntesis (figura 6.2).

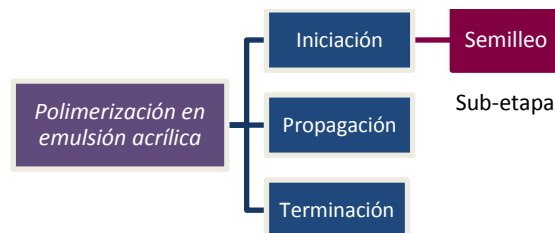
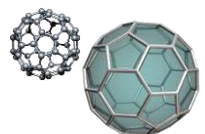
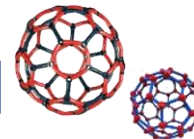


Figura 6.2 Etapas llevadas a cabo en el proceso de polimerización.





6.2.1 Iniciación.

6.2.1.1 Preparación de la pre-emulsión.

Es importante señalar que el contenido de sólidos es de 50% para esta reacción de polimerización en emulsión presentada en este trabajo de investigación.

La preparación de pre-emulsión consta de pesar en un vaso de precipitados de 100 ml, 8.33 g de agua destilada y 2.34 g de tensoactivo iónico, la cual se procede a agitar magnéticamente durante 5 minutos. Posteriormente se pesan por separado cada uno de los monómeros en el siguiente orden: 28.03 g de BuA, 21.36 g de MMA y 0.7521 g de AA. Los cuales se adicionan lentamente a la mezcla anterior. Esto se hace para garantizar la formación de la pre-emulsión, la cual debe tener una apariencia lechosa y homogénea. De esta mezcla se separa el 3% de pre-emulsión para controlar el tamaño de partícula final, figura 6.3.



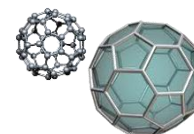
Figura 6.3 Preparación de la Pre-emulsión y separación del 3% para el semilleo.

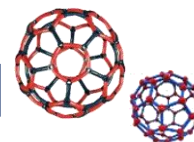
6.2.1.2 Semilleo.

En esta etapa, el semilleo permite controlar el proceso de polimerización, es decir, para tener en un principio un tamaño de partícula pequeño, el cual permitirá que al ir adicionando la pre-emulsión la partícula vaya creciendo lentamente, de lo contrario si no se controla en un principio el tamaño, ocasionarías que la partícula crezca muy rápido y coagule la pre-emulsión.

“Es comúnmente usada en la producción de emulsiones, esto es, la polimerización en emulsión mediante semilleo se produce de antemano en la presencia de agua, tensoactivo, iniciador y una pequeña cantidad de monómero, en la cual la emulsión tiene un gran número de partículas con un tamaño muy pequeño. Entonces la reacción de polimerización continua en presencia de semillas de emulsión, agua, tensoactivo, iniciador y monómero. Con este método se puede controlar efectivamente la velocidad de reacción y el tamaño de partícula.” ^[33]

Se vierte 37.45 g de agua destilada, 0.255 g de tensoactivo iónico y el 3% de pre-emulsión al reactor enchaquetado (para garantizar el control de temperatura $\pm 1^\circ\text{C}$ con un recirculador (VWR), el cual se encuentra a una temperatura de 40°C y se procede a agitar mecánicamente a 300 rpm. La mezcla de reacción debe de llegar a un rango de temperaturas de 77°C , cuando esto ocurra se agrega la primera solución de 0.0877 g de persulfato de amonio y 0.50 g de agua, para





que inicie la generación de radicales libres. Se deja esta mezcla después de alcanzada la temperatura, durante 15 minutos de semilleo para asegurar que se haya completado la etapa de “formación de partículas”.

6.2.2 Propagación.

Al término de los 15 minutos de semilleo se vierte al reactor la última solución de 0.0877 g de iniciador y 0.50 g de agua de modo que se siga generando radicales libres durante la polimerización y el resto de la pre-emulsión (97%) para obtener un menor número de monómero residual. Al momento de la adición de cada una de las soluciones se mantenía la corriente de N_2 , para evitar presencia de oxígeno y afectar la reacción así como el producto final.

La polimerización se deja reaccionando por un tiempo de 210 minutos; durante la reacción se controló la exoterma producida por la polimerización al mantener una temperatura de 77°C y manteniendo una agitación mecánica constante (figura 6.4).

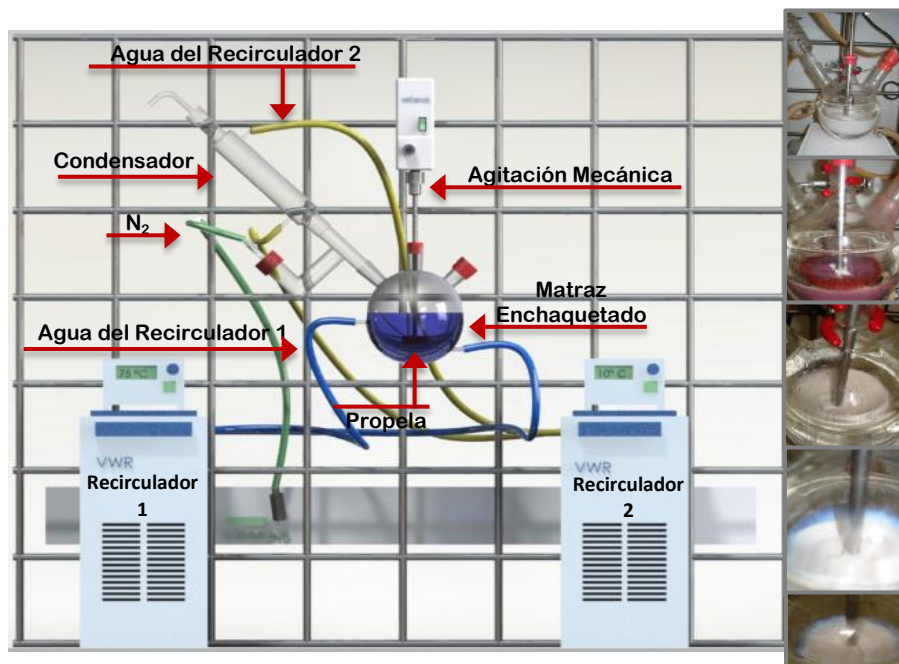
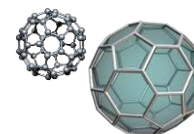
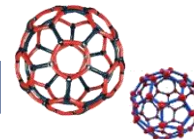


Figura 6.4 Equipo o arreglo experimental empleado para las reacciones de polimerización en emulsión vía radicales libres.

6.2.3 Terminación.

Al término de los 210 minutos de polimerización se enfría el reactor a 30°C y se adiciona la carga faltante de 0.326 g de NH_4OH . La función de este compuesto es detener la reacción de los protones que quedan en el látex mediante un pH de 8.5-9.5 aproximadamente, este es un pH ideal para pinturas. Posteriormente se descarga el látex filtrándolo en una malla # 270 en un recipiente de plástico.





Con el objetivo de esclarecer la ruta de síntesis del recubrimiento poliacrílico se resume en el siguiente esquema (figura 6.5) la adición y condiciones de adición de cada una de las soluciones preparadas y descritas anteriormente.

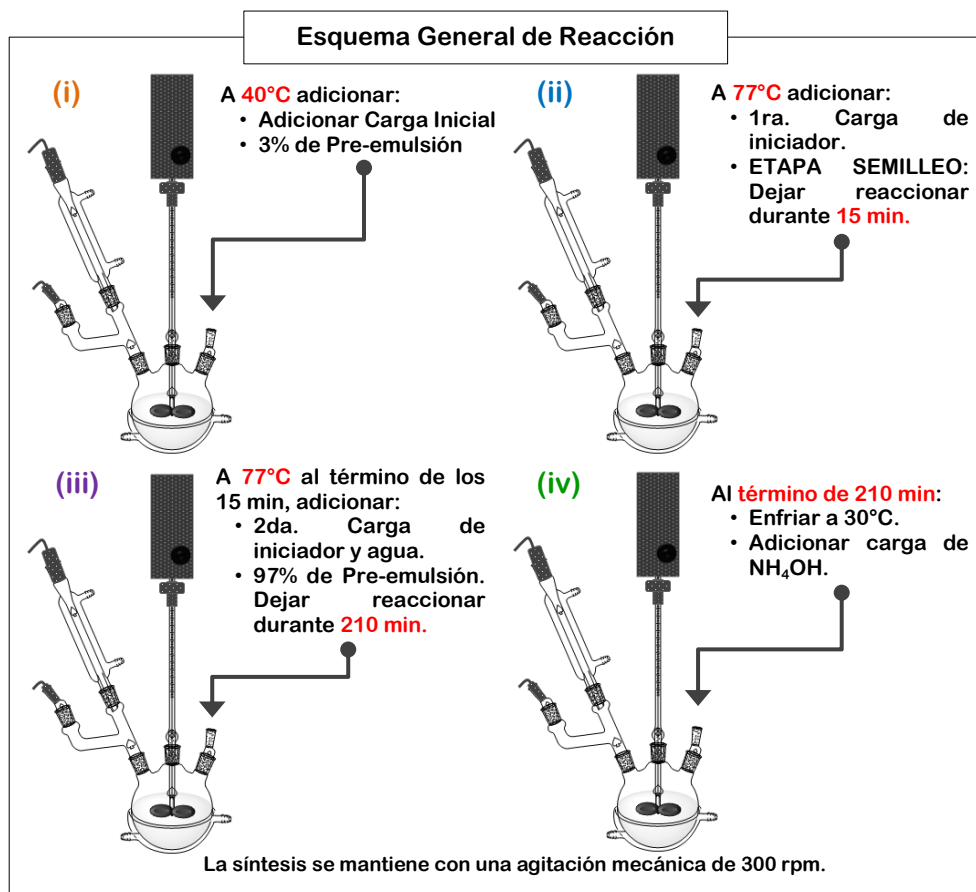
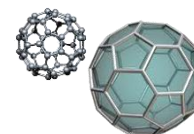


Figura 6.5 Esquema que muestra claramente el proceso de adición y condiciones de incorporación de cada una de las soluciones utilizadas en el desarrollo de la polimerización en emulsión vía radicales libres del poliacrílico Control.

En la sección 6.4 se describen las condiciones de monitoreo de reacción (toma de alícuotas).

6.3 Síntesis del Látex Poliacrílico con incorporación de nanopartículas.

En la síntesis de los nanocompuestos poliacrílicos híbridos una característica fundamental es conocer el tamaño de la nanopartícula que se está adicionando, es por ello que a continuación se presentan mediante la tabla 6.1 que incluye las micrografías tomadas por Microscopía Electrónica de Transmisión (*TEM*, por sus siglas en inglés) y realizadas por el Químico Iván Puente Lee el tamaño aproximado de cada una de las nanopartículas que se utilizaron en la síntesis de este trabajo.



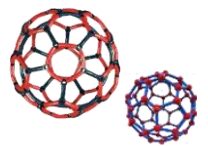
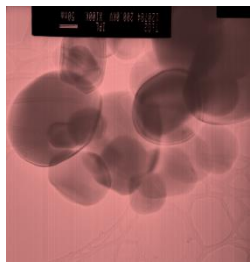
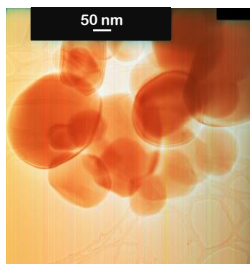
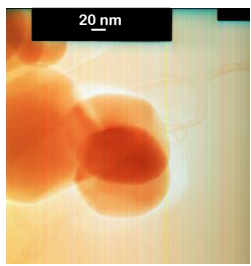
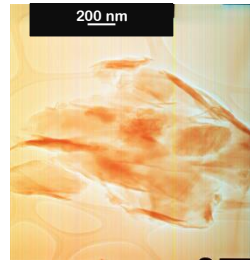
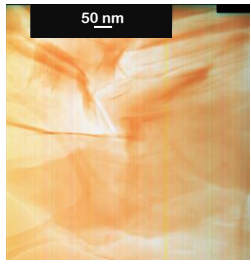
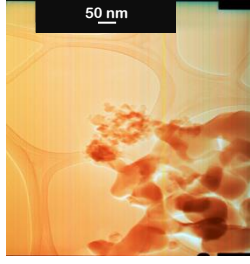
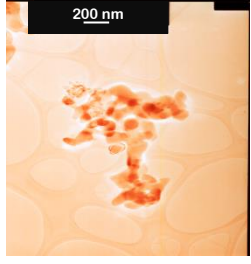
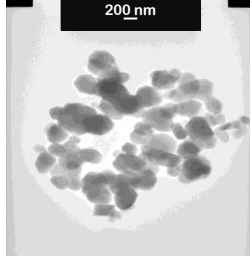
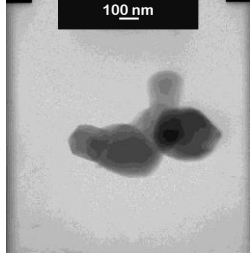
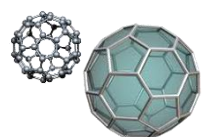
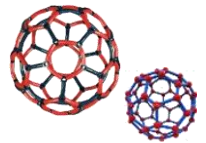


Tabla 6.1 Tabla que muestra el tamaño aproximado de las nanopartículas mediante TEM.

Tipo de Nanopartícula	Micrografía obtenida por Microscopía Electrónica de Transmisión.		Tamaño de Partícula
Silicio (SiO ₂)			<p>7nm**</p> <p><i>**Especificaciones proporcionadas por el proveedor Sigma Aldrich.</i></p>
Titanio (TiO ₂)			
Bentonita (Al ₂ O ₃ • SiO ₂ • H ₂ O)			
Alúmina (Al ₂ O ₃)			
Hierro (Fe ₂ O ₃)			

A continuación se muestra la síntesis de los nanocompuestos híbridos con la incorporación de nanopartículas en las concentraciones de 1, 2 y 3%/g respectivamente.













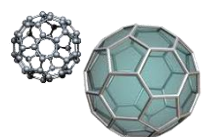


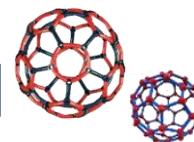
6.3.1 Síntesis del Látex Poliacrílico nanoestructurado.



En la síntesis del látex poliacrílico con incorporación de nanopartículas las concentraciones de 1, 2 y 3%/g es basado sobre el peso total teórico de los monómeros empleados, igualmente diseñada para un contenido en sólidos de 50%. Debido a que el proceso de síntesis (condiciones de reacción de polimerización) para el poliacrílico sin adición de nanopartícula (Control) es el mismo que se lleva a cabo para la síntesis del nanocompuesto híbrido con las diferentes nanopartículas, a continuación se muestran los resultados de las emulsiones de látex obtenidas en la tabla 6.2.

Tabla 6.2 Imágenes tomadas durante las reacciones de polimerización con y sin incorporación de nanopartícula.

Nanopartícula Adicionada	Porcentaje de Nanopartícula (%g/g)			
	0	1	2	3
Control				
Silicio (SiO ₂)				
Titanio (TiO ₂)				
Bentonita (Al ₂ O ₃ • SiO ₂ • H ₂ O)				





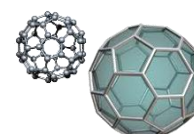
Alúmina (Al_2O_3)				
Hierro (Fe_2O_3)				

La tabla anterior muestra cada una de las polimerizaciones llevadas a cabo con incorporación de nanopartículas, las cuales muestran la emulsión o látex final del proceso de polimerización. Como se observa la incorporación de las nanopartículas tienden a otorgar la coloración característica al látex poliacrílico, para el caso de Fe_2O_3 un color rojizo y para bentonita un color beige. Además es importante señalar que fue exitosa la incorporación de nanopartículas inorgánicas a los látex de poliacrílico durante el proceso de polimerización en emulsión, los cuales son estables hasta 6 meses en almacenamiento.

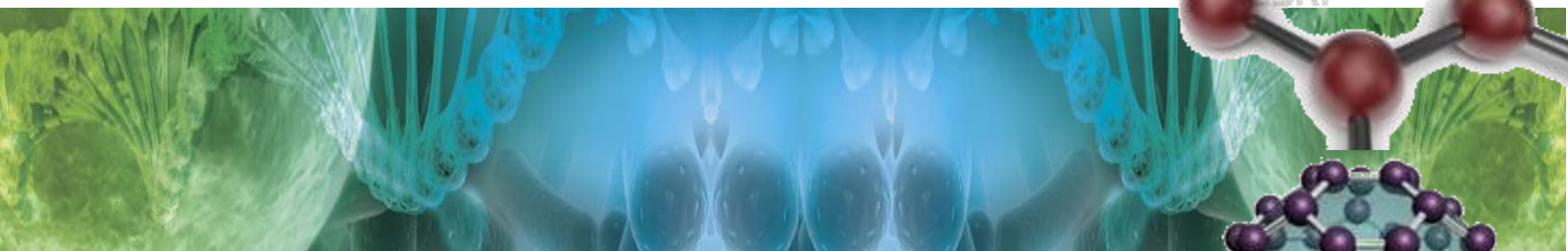
6.4 Monitoreo de Reacción.

Se tomaron alícuotas de las polimerizaciones para evaluar la evolución de la polimerización de acuerdo a intervalos de reacción. Las alícuotas tomadas fueron de aproximadamente de 1 ml de la mezcla de reacción en viales de 3 ml agregando 2 gotas de la solución de Hidroquinona al 1%.

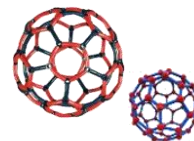
Los tiempos de obtención de las alícuotas de monitoreo son los siguientes para el caso de la polimerización del poliacrílico control son: semilleo, 30, 60, 90, 120, 150, 180 y 210 minutos; para las polimerizaciones del poliacrílico nanoestructurado son: semilleo, 30, 60, 90 y 120 minutos. Las cuáles son caracterizadas por espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier y análisis de tamaño de partícula de látex para investigar la influencia de la concentración y tipo de nanopartícula incorporada, los resultados se muestran a continuación.



Capítulo 7



Resultados



7.1 Influencia de la concentración y tipo de nanopartículas en el proceso de polimerización en emulsión.

7.1.1 Espectroscopia Infrarroja por transformada de Fourier (FTIR).

7.1.1.1 Espectros de infrarrojo de los monitoreos del poliacrílico Control y con adición de TiO₂.

Los espectros de infrarrojo fueron obtenidos mediante el protocolo mostrado en el **apéndice c**. Los látex poliacrílico Control y con adición de nanopartículas sintetizados se monitorearon (anteriormente se señala en el Capítulo 6) en forma de líquido.

La asignación de las bandas de infrarrojo son las siguientes: se presentan las bandas para los enlaces oxígeno-hidrógeno en una longitud de onda de 3364 cm^{-1} que corresponde a la vibración de estiramiento ν_{str} se identifica este grupo funcional debido a que el medio de reacción es acuoso, el enlace C-H₂ y C-H₃ (2963 cm^{-1} y 2876 cm^{-1}) con asignación para el estiramiento asimétrico ν_{asym} y simétrico ν_{sym} respectivamente, el enlace C-H para la vibración de doblamiento (bending), el enlace sencillo carbono-oxígeno en el enlace -C-O-C- a 1170 cm^{-1} , la banda de infrarrojo de doble enlace carbono-oxígeno de estiramiento $\nu\text{ C=O}$ (1745 cm^{-1}), así mismo, la banda a 1640 cm^{-1} que corresponde al enlace doble carbono-carbono de estiramiento $\nu\text{ C=C}$, enlace que permite llevar a cabo la polimerización por radicales libres, todos estos grupos funcionales mencionados están presentes en la estructura molecular de los monómeros utilizados como se puede observar en la figura 7.1 y se resume en la tabla 7.1.

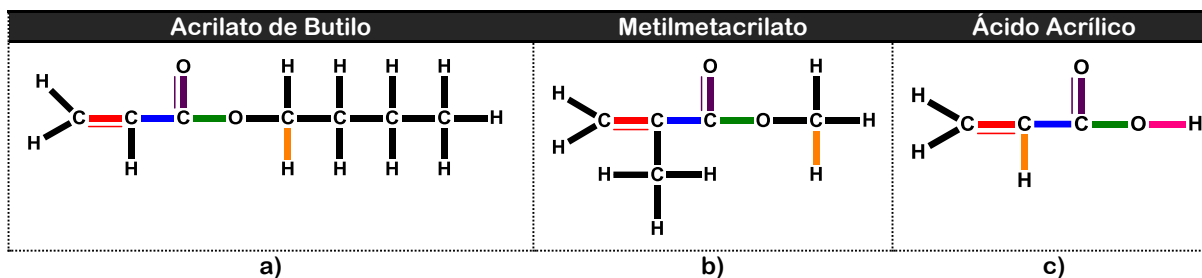
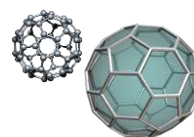


Figura 7.1 Bandas de Correlación de las frecuencias de infrarrojo los enlaces de los monómeros utilizados: a) Acrilato de Butilo, b) Metilmetacrilato y c) Ácido Acrílico.



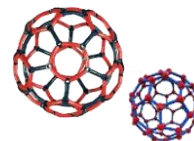


Tabla 7.1 Asignación de las bandas de infrarrojo de los grupos funcionales característicos de los monómeros utilizados en este proceso de polimerización en emulsión.

	Grupo Funcional	Número de Onda ν (cm^{-1})	Vibración	Referencia
 <p>Control</p>	O-H	3364	ν_{str}	[61]
	C-H	1449	ν_{str}	
	C=O	1745	ν_{str}	
	C=C	1640	ν_{str}	
	C-O-C	1170	ν_{b}	
	C-H ₂	2963	ν_{asym}	
	C-H ₃	2876	ν_{sym}	

En la figura 7.2 se muestran los espectros de transmisión de infrarrojo por FTIR para el poliacrílico control monitoreado.

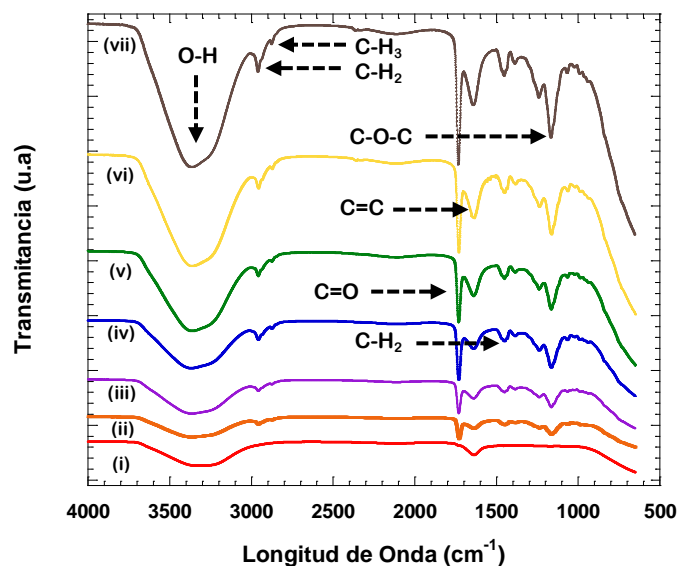
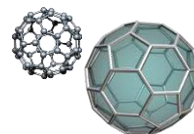
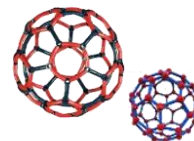


Figura 7.2 Espectros de infrarrojo de las polimerizaciones realizadas. Látex CONTROL monitoreado durante el proceso de polimerización i) Fin Semilleo, ii) 30 min, iii) 60 min, iv) 90 min, v) 120 min, vi) 150 min y vii) 180 min.

La figura 7.2 contiene los espectros de infrarrojo, y están etiquetados de la siguiente forma: i) Fin Semilleo, ii) 30 min, iii) 60 min, iv) 90 min, v) 120 min, vi) 150 min y vii) 180 min del monitoreo realizado durante el proceso de polimerización.


Respecto a las bandas asignadas en cada espectro de infrarrojo de la figura 7.2 se determinó que se presentan las bandas para los enlaces oxígeno-hidrógeno debido a que el medio de reacción es acuoso en una longitud de onda de 3362 cm^{-1} que corresponde a la vibración de estiramiento ν_{str} , el enlace C-H₂ (2956 cm^{-1} y 2874 cm^{-1}) con asignación para el estiramiento asimétrico ν_{asym} y simétrico ν_{sym} respectivamente. Hay una pequeña banda a 1449 cm^{-1} que también corresponde a enlace C-H pero para la vibración de doblamiento (bending); además





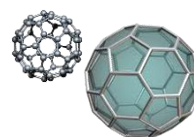
existe el enlace sencillo carbono-oxígeno en el enlace -C-O-C- a 1159 cm^{-1} . Como era de esperarse la presencia de la banda de infrarrojo de doble enlace carbono-oxígeno de estiramiento $\nu\text{ C=O}$ (1727 cm^{-1}) para el grupo carbonilo de grupos éster. Así mismo, hay una pequeña banda a 1636.88 cm^{-1} que corresponde al enlace doble carbono-carbono de estiramiento $\nu\text{ C=C}$, enlace que permite llevar a cabo la polimerización por radicales libres. Estas bandas de infrarrojo se encuentran resumidas en la tabla 7.2.

Tabla 7.2 Asignación de las bandas de infrarrojo de los grupos funcionales de los espectros de infrarrojo de los monitoreos del poliacrílico control.

	Grupo Funcional	Número de Onda $\nu\text{ (cm}^{-1}\text{)}$
 Control	O-H	3362
	C-H	1449
	C=O	1727
	C=C	1636
	C-O-C	1159
	C-H ₂	2956
	C-H ₃	2874

Los espectros de infrarrojo ayudaron a confirmar la polimerización del poliacrílico Control por la presencia de la banda característica del enlace doble carbono-oxígeno (C=O). Se observa además que se encuentra presente para el caso del monitoreo de 180 minutos (figura 7.2, inciso vii) el enlace doble carbono-carbono (C=C), el cual permite la polimerización de los monómeros por radicales libres, cabe señalar que para el termino completo del proceso de polimerización es de 210 minutos y que se obtuvo un porcentaje alto de conversión monomérica de 91.70%.

Los monitoreos de reacción durante el proceso de polimerización en emulsión para cada sistema de nanopartículas incorporado se muestran en el **apéndice c**. A continuación se presenta solamente los espectros de infrarrojo de los monitoreos de la nanopartícula de TiO_2 en los distintos porcentajes que se muestran en la figura 7.3. Es importante señalar que los monitoreos de cada sistema presentan las mismas bandas de absorción que el poliacrílico Control, la diferencia radica en el intervalo de número de onda característica de cada nanopartícula y la posible interacción con la matriz polimérica.



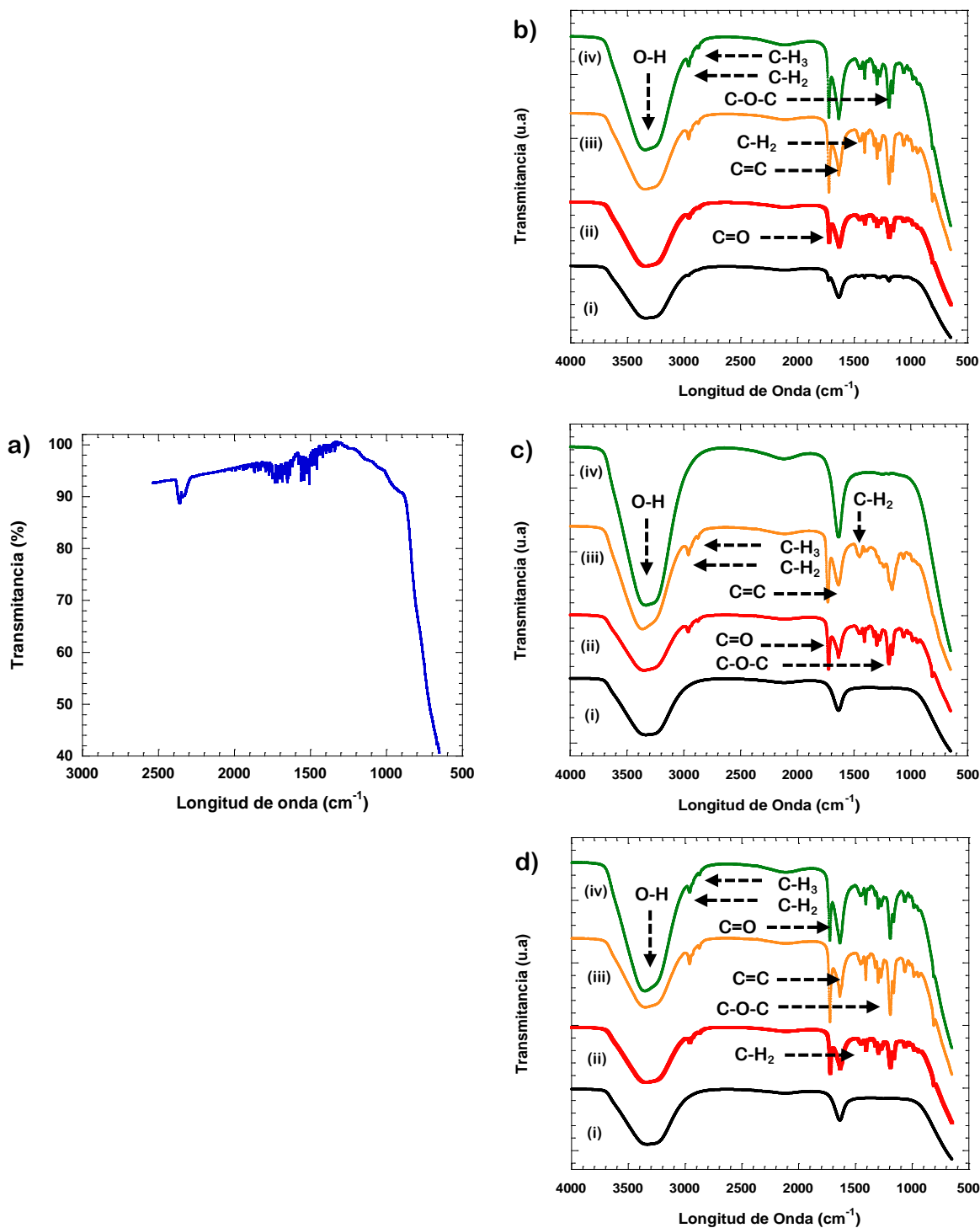
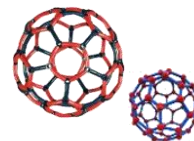
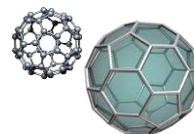
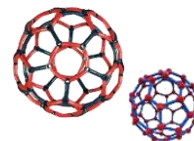


Figura 7.3 a) Espectro infrarrojo de TiO_2 puro. Espectros de infrarrojo de las polimerizaciones realizadas. Látex con adición de TiO_2 en los porcentajes de adición b) 1%g/g, c) 2%g/g y d) 3%g/g monitoreado durante el proceso de polimerización i) Fin Semilleo, ii) 30 min, iii) 60 min y iv) 90 min.

Como se puede observar en la figura 7.3 los espectros de infrarrojo para el poliacrílico con adición de TiO_2 en los porcentajes de b) 1%g/g, c) 2%g/g y d) 3%g/g, se encuentran etiquetados de la siguiente forma: i) Fin Semilleo, ii) 30 min, iii) 60 min, iv) 90 min del monitoreo realizado durante





el proceso de polimerización. Así mismo que para el caso del poliacrílico control, una vez obtenidos los espectros de infrarrojo se procedió a identificar figura 7.4 y a agrupar las bandas de absorción infrarroja.

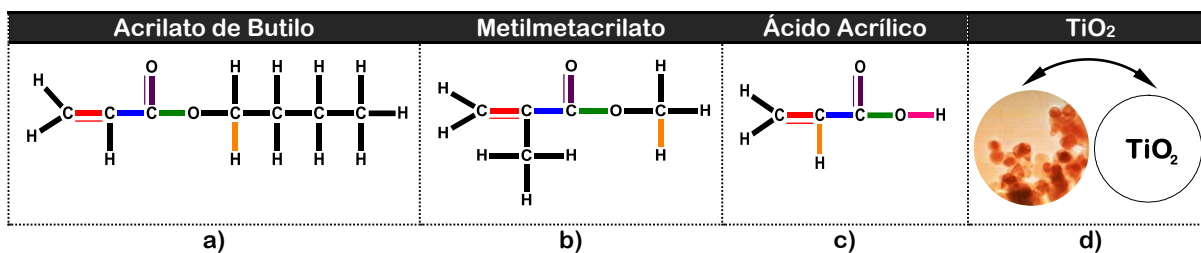
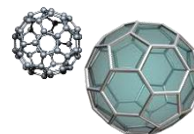


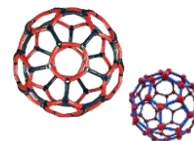
Figura 7.4 Bandas de Correlación de las frecuencias de infrarrojo los enlaces de los monómeros utilizados: a) Acrilato de Butilo, b) Metilmetacrilato, c) Ácido Acrílico y d) Imagen TEM de TiO_2 .

Se determinó para los espectros de infrarrojo de los 3 porcentajes de adición de nanoTiO_2 la presencia de la misma manera que para el poliacrílico Control de las bandas para los enlaces oxígeno-hidrógeno debido al medio de reacción en una longitud de onda de 3362 cm^{-1} que corresponde a la vibración de estiramiento ν_{str} ; el enlace C-H_2 (2961 cm^{-1} y 2874 cm^{-1}) con asignación para el estiramiento asimétrico ν_{asym} y simétrico ν_{sym} respectivamente. Así mismo se encuentra la misma banda pequeña creciente a 1450 cm^{-1} que también corresponde a enlace C-H pero para la vibración de doblamiento (bending) para los 3 porcentajes de nanoTiO_2 y para el poliacrílico Control; además existe el enlace sencillo carbono-oxígeno en el enlace $-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$ a 1192 cm^{-1} . De la misma manera como era de esperarse la presencia de la banda de infrarrojo de doble enlace carbono-oxígeno de estiramiento $\nu\text{ C}=\text{O}$ (1730 cm^{-1}) para el grupo carbonilo de grupos éster. La banda a 1636 cm^{-1} que corresponde al enlace doble carbono-carbono de estiramiento $\nu\text{ C}=\text{C}$, enlace que permite llevar a cabo la polimerización por radicales libres. Además se observa que esta banda para el caso de 1 y 3%g/g de adición de nanoTiO_2 en el monitoreo de 90 minutos de reacción se encuentra de la misma intensidad que la banda $\text{C}=\text{O}$, lo que no se presenta en el espectro de infrarrojo con adición del 2%g/g, es decir, se observa un sola banda.

Este hecho indica que efectivamente al tener bajas conversiones (81.21%, 75.96%, 68.46% respectivamente) con la adición de nanoTiO_2 en los 3 porcentajes la nanopartícula actúa como una barrera de polimerización, tal como se menciona en la sección 7.2.1.1.1 de determinación de conversión y 7.2.1.1.2 determinación de aglomerados.

Se encuentra reportado en la literatura que las bandas de identificación de TiO_2 se encuentran en el intervalo de $800\text{-}500\text{ cm}^{-1}$ [40], [62], debido a que el equipo con el que se determinaron los espectros de infrarrojo es de mediano alcance (aproximadamente $4000\text{-}600\text{ cm}^{-1}$) no se observa el enlace $\text{Ti}-\text{O}$ propio de TiO_2 , como el espectro de infrarrojo de TiO_2 mostrado en el



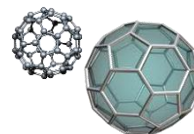
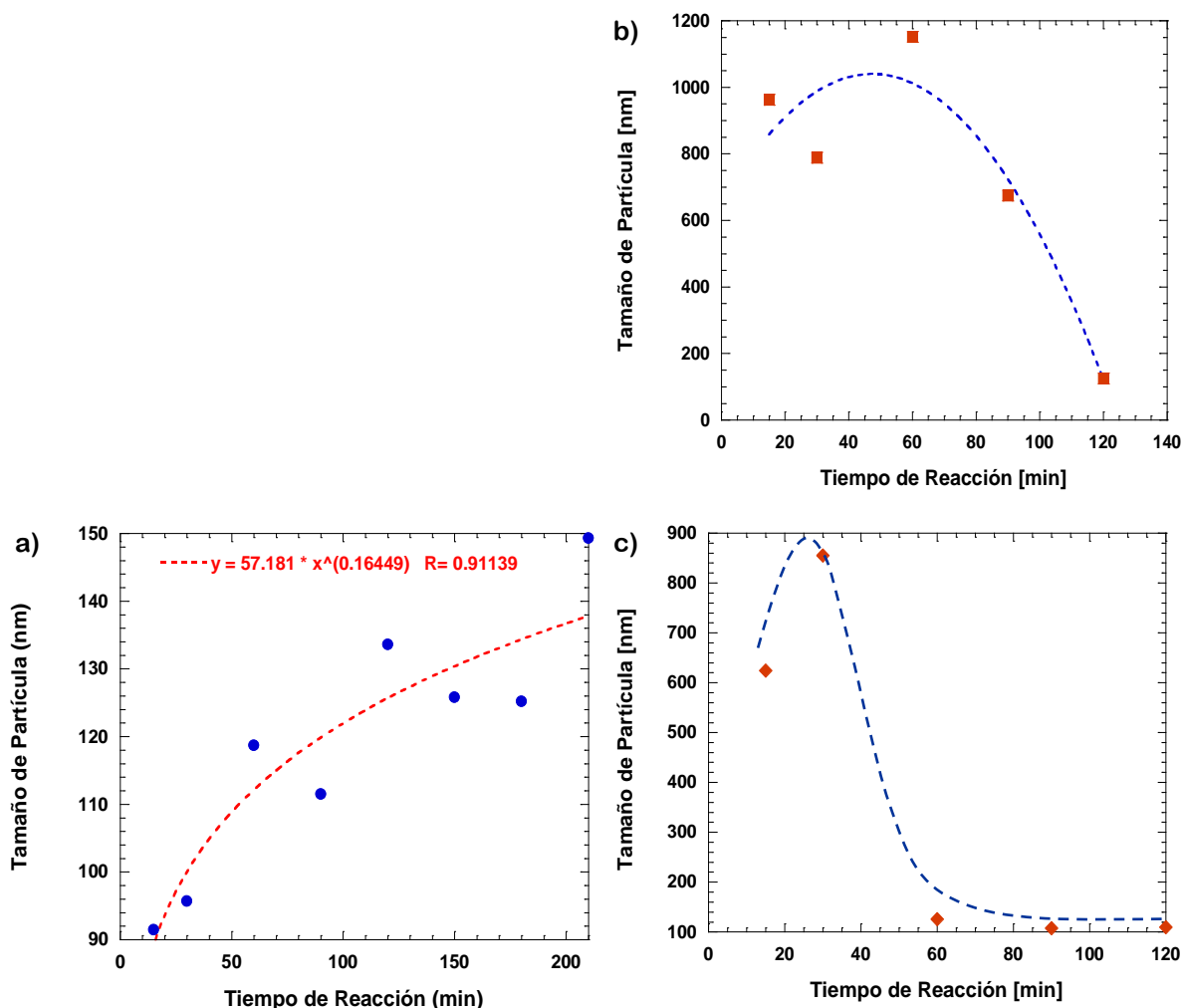


Capítulo 3 de la referencia 40 y 41. Sin embargo la película formada del látex poliacrílico pierde su transparencia al adoptar el color característico de TiO_2 adicionado.

7.1.2 Análisis de Tamaño de Partícula (PSA).

7.1.2.1 Tamaño de partícula de los monitoreos de reacción del poliacrílico control y con adición de TiO_2 .

Se determinó el tamaño de partícula de los materiales poliacrílico Control y los recubrimientos nanoestructurados con las partículas inorgánicas con incorporación de 1%, 2% y 3%g/g monitoreados (Capítulo 6) durante el proceso de polimerización in situ en los tiempos establecidos, para ello, se utilizó el equipo denominado 90Plus Particle Size Analyzer de la marca Brookhaven Instruments Corporation, *el apéndice d* muestra los monitoreos para cada sistema de nanopartícula incorporada. El gráfico 7.5 muestra el tamaño de partícula para los monitoreos del poliacrílico control y en presencia de la nanopartícula incorporada de TiO_2 en los tres porcentajes de concentración.



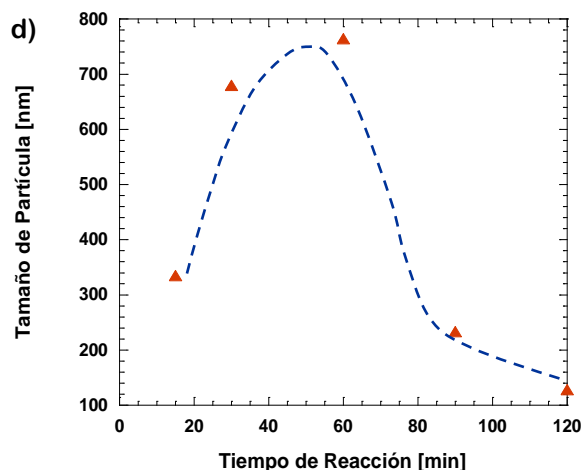
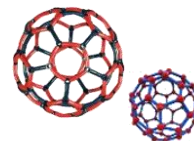
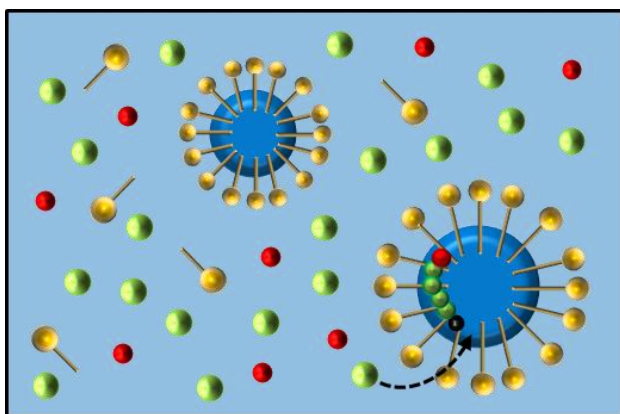
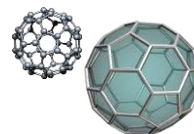


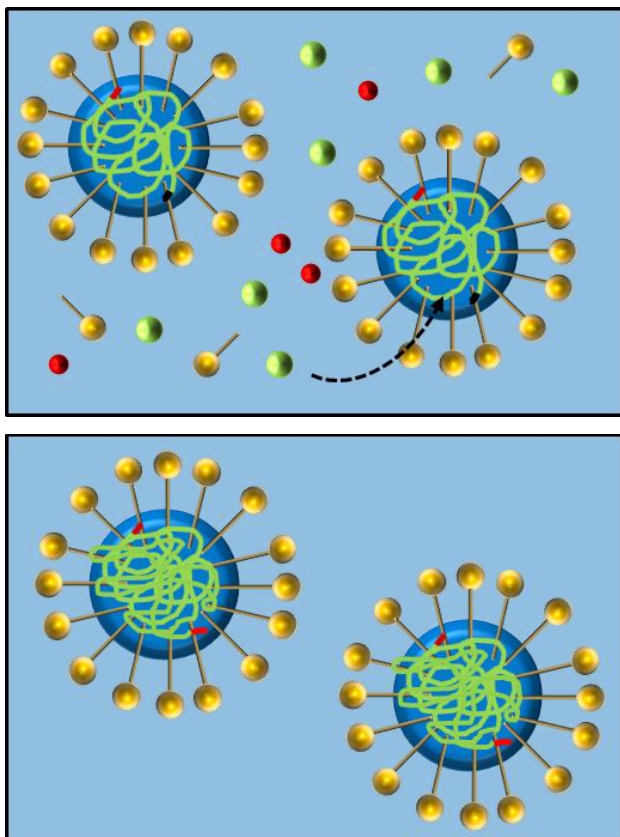
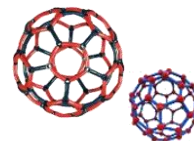
Figura 7.5 Monitoreo de Reacción del látex Poliacrílico a) Control y con adición de b) 1%g/g, c) 2%g/g y d) 3%g/g de TiO_2 durante el proceso de polimerización en emulsión in situ. i) 15 min (x), ii) 30 min (Δ), iii) 60 min (\diamond), iv) 90 min (\square) y v) Látex Final (o). b) Monitoreo del tamaño de partícula durante el proceso de polimerización.

Como se aprecia en el gráfico 7.5a, el perfil de crecimiento del poliacrílico control respecto al incremento del tiempo de polimerización aumenta, una posible explicación a este comportamiento es que, durante el proceso de polimerización el monómero disperso en la fase acuosa se difunde a través de las micelas creadas por el tensoactivo para reaccionar del mismo modo que los radicales libres creados por el iniciador adicionado, lo que origina que el radical reaccione con el monómero presente en la micela llamada ahora partícula de látex (polímero), la cual a su vez reacciona por la alta reactividad del radical libre presente en su estructura (etapa de propagación, capítulo 2) con nuevas cantidades de monómero procedentes (por difusión) de la capa acuosa incorporándose así a la partícula de látex, las cuales van creciendo de tamaño a medida que progresa la polimerización y absorbiendo nuevo monómero como lo muestra la figura 7.6.






En el proceso de polimerización el monómero disperso en la fase acuosa se difunde a través de las micelas creadas por el tensoactivo para reaccionar del mismo modo que los radicales libres creados por el iniciador adicionado, lo que origina que el radical reaccione con el monómero presente en la micela llamada ahora partícula de látex (polímero), la cual a su vez reacciona por la alta reactividad del radical libre presente en su estructura al adsorber monómero de la fase acuosa, es así como la partícula aumenta de tamaño



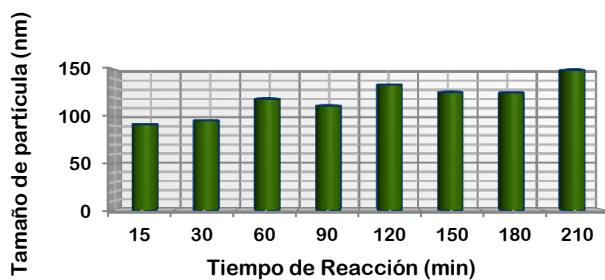


En esta fase las partículas crecen a expensas de las gotas de monómero, las cuales disminuirán en tamaño y cantidad. El monómero está continuamente difundiendo desde las gotas de monómero a través de la fase acuosa hacia las partículas que se encuentran dentro de las micelas reaccionando.

Todas las gotas de monómero han desaparecido y el sistema consiste en una dispersión de partículas de polímero incorporando monómero no reaccionado. El tamaño de partícula

Figura 7.6 Crecimiento del tamaño de partícula durante el proceso de polimerización en emulsión de la teoría Smith-Ewart-Harkins. Donde  son las micelas,  los radicales de iniciador y  gotas de monómero. ^[33]

Los tamaños de partícula de látex para el monitoreo durante el proceso de polimerización del poliacrílico control se resumen en la figura 7.7a. Los cuales presentan un amplio índice de polidispersidad de tamaños 7.7b.



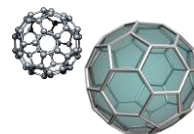
a)

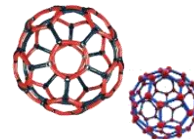
Nomenclatura	Tamaño de Partícula (nm)	PDI
Film Látex	149.3	0.105
180 min	125.2	0.153
150 min	125.8	0.146
120 min	133.6	0.085
90 min	111.5	0.195
60 min	118.7	0.190
30 min	95.7	0.213
Fin semilleo	91.5	0.318

b)

Figura 7.7 a) Monitoreo del tamaño de partícula durante el proceso de polimerización. b) Tabla que muestra el tamaño de partícula para cada monitoreo durante el proceso de polimerización.

Las gráficas 7.5b-d presentadas para cada porcentaje adicionado de TiO_2 comparando el tamaño de partícula inicial en cada caso es de 962.3nm, 624.2 nm y 334.7 nm respectivamente, lo





que se observa es que al aumentar el porcentaje de TiO_2 adicionado el tamaño de partícula disminuye, se presenta de la misma manera para todos los sistemas con incorporación de nanopartículas y en el **apéndice d** se muestran las gráficas de monitoreo.

Una posible explicación a este comportamiento pudiera ser que las partículas de látex van creciendo de tamaño a medida que progresa la polimerización y adsorben nuevo monómero. Para mantenerse estabilizadas, estas partículas necesitan cada vez un mayor número de moléculas de tensoactivo con las que recubrir su tamaño creciente.^[33]

Recordemos la sub-etapa de semilleo genera un tamaño de partícula de látex creciente, dado por la cantidad de tensoactivo, iniciador, agua y el 3% de pre-emulsión adicionado. Teniendo un exceso de micelas, en las cuales el monómero se difunde para reaccionar junto con el iniciador y tener un tamaño de partícula de látex creciente. Como lo muestra el monitoreo del poliacrílico control. De tal forma que al adicionar las nanopartículas en diferentes concentraciones, el porcentaje adicionado de tensoactivo no es suficiente para cubrir el tamaño creciente de las partículas de látex (originado en el semilleo) y de las nanopartículas inorgánicas incorporadas, se tiene la hipótesis que existe una competencia entre las partículas de monómero y las nanopartículas inorgánicas para emulsionarse, por lo que las nanopartículas no permiten que el tamaño de partícula del látex incremente cuando aumenta el tiempo de polimerización, de tal forma que el tamaño de partícula de látex crece por la falta de sitios de reacción (micelas).

La figura 7.8 se muestra el tamaño de partícula y la tabla 7.3 el índice de polidispersidad para los monitoreos con adición de TiO_2 durante el proceso de polimerización.

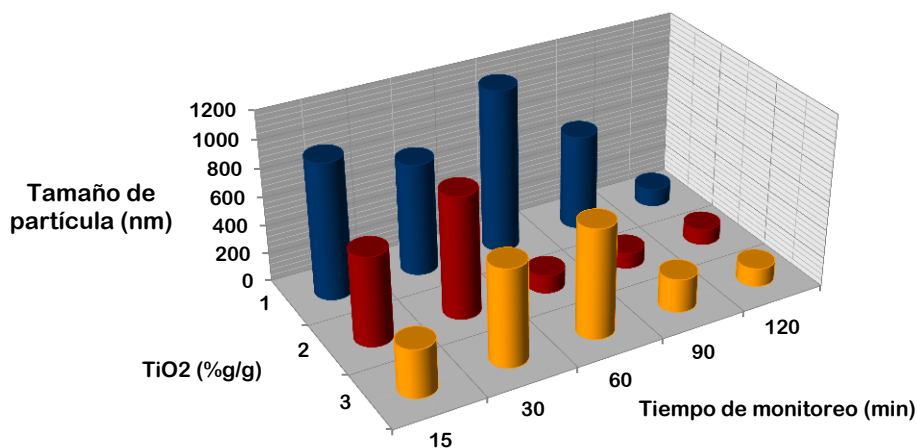
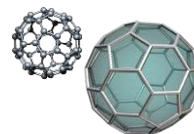


Figura 7.8 Monitoreo del tamaño de partícula durante el proceso de polimerización. Poliacrílico con incorporación de TiO_2 .



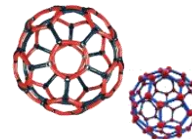


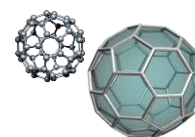
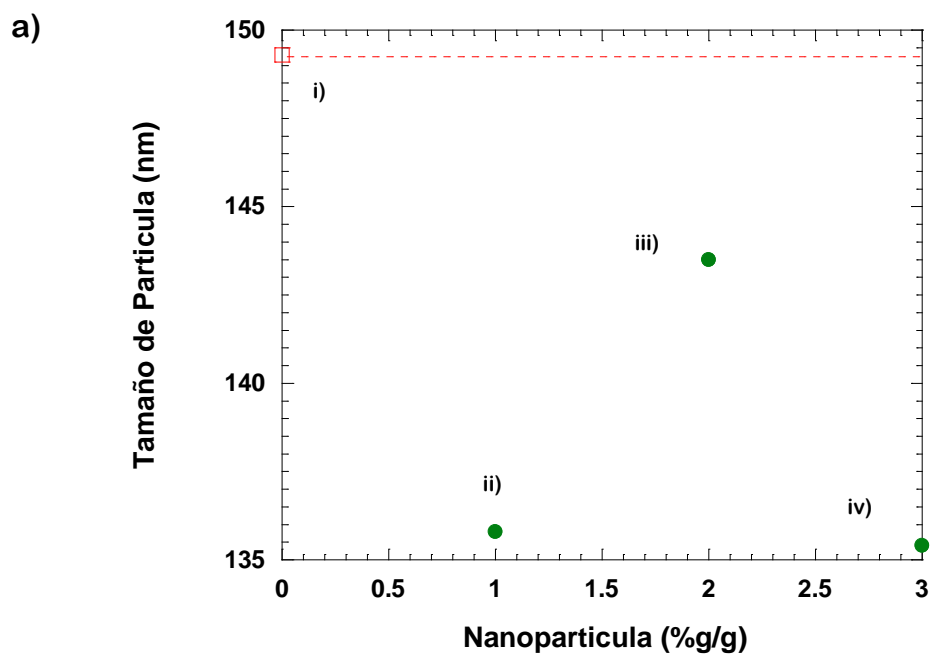
Tabla 7.3. Tabla que muestra el tamaño de partícula para cada monitoreo durante el proceso de polimerización del poliacrílico con adición de TiO_2 . **a)** Tamaño de partícula e **b)** Índice de polidispersidad.

a)	Porcentaje de TiO_2 (%g/g)			b)	Porcentaje de TiO_2 (%g/g)				
	Monitoreos	1	2		3	Monitoreos	1	2	3
	Film látex	125.5	109.7	128.4		Film látex	0.151	0.206	0.254
	90 min	674.9	107.7	233.1		90 min	0.005	0.081	0.005
	60 min	1152.2	125.5	764.5		60 min	0.054	0.141	0.125
	30 min	788.4	855.1	679.9		30 min	0.005	0.005	0.005
	Fin semilleo	962.3	624.2	334.7		Fin semilleo	0.005	0.202	0.271

7.1.2.2 Tamaño de partícula del látex final del poliacrílico control y con adición de nanopartículas.

Los resultados del tamaño de partícula para los poliacrílicos nanoestructurados finales con adición de las nanopartículas en diferentes porcentajes se muestra a continuación.

La figura 7.9 muestra el tamaño de partícula del látex poliacrílico final con adición de 1 a 3%g/g de a) SiO_2 , b) TiO_2 y c) Bentonita.



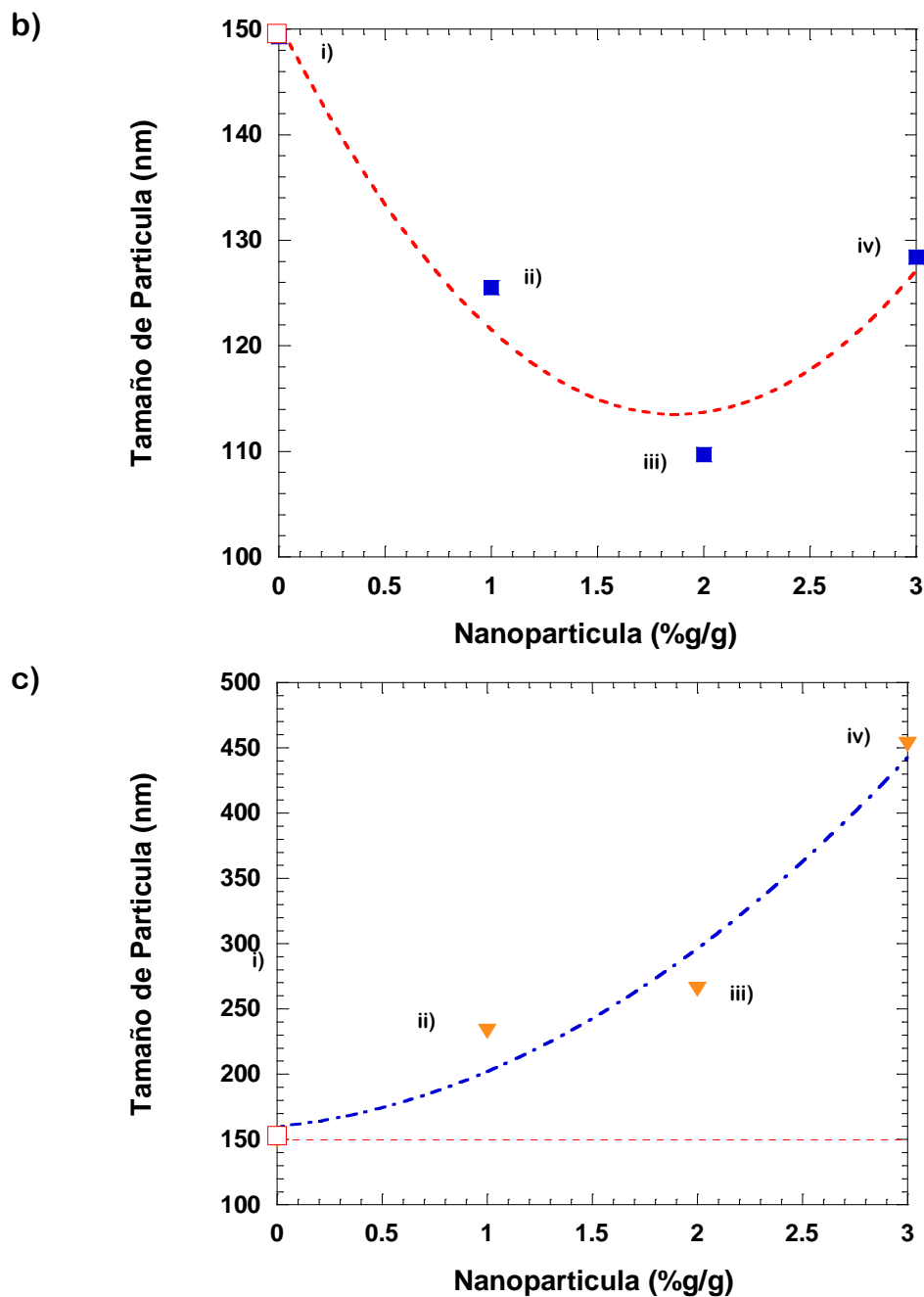
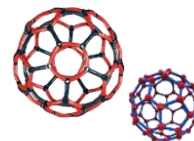
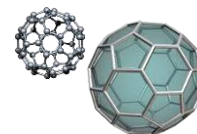
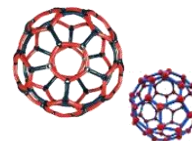


Figura 7.9 Tamaño de Partícula de los látex Poliacrílicos con adición de 1@3%/g, de a) SiO_2 (●), b) TiO_2 (■) y c) Bentonita (▼) durante el proceso de polimerización en emulsión in situ. i) Control (□), ii) 1%/g, iii) 2%/g, iv) 3%/g.

El tamaño de partícula del látex poliacrílico es de 149 nm, esto es sin adición de nanopartícula, en cambio este se ve afectado por la adición de nanopartículas como se puede observar para Silicio y Titanio. En donde en al adicionar SiO_2 el tamaño en 1%/g decrece,





incrementa cuando se incorpora 2%/g y nuevamente decrece con 3%/g. Presentando un tamaño de partícula casi constante con la adición de 1 y 3%/g de 135 nm.

Además, respecto a TiO_2 el tamaño de partícula del látex poliacrílico decrece, esto es con la adición de 1 y 2%/g de nanopartícula a 125 y 109 nm respectivamente. Mientras tanto con la adición de 3%/g de Titanio el tamaño de nanopartícula incrementa a 128 nm. Por otro lado, para el caso de incorporación de Bentonita el tamaño de partícula es mayor respecto al poliacrílico control, es decir, este incrementa conforme aumenta el porcentaje de partícula adicionado.

Continuando el estudio con la incorporación de Fe_2O_3 y Al_2O_3 ambos al 1%/g, el tamaño de partícula final de los látex poliacrílicos se muestra en la figura 7.10.

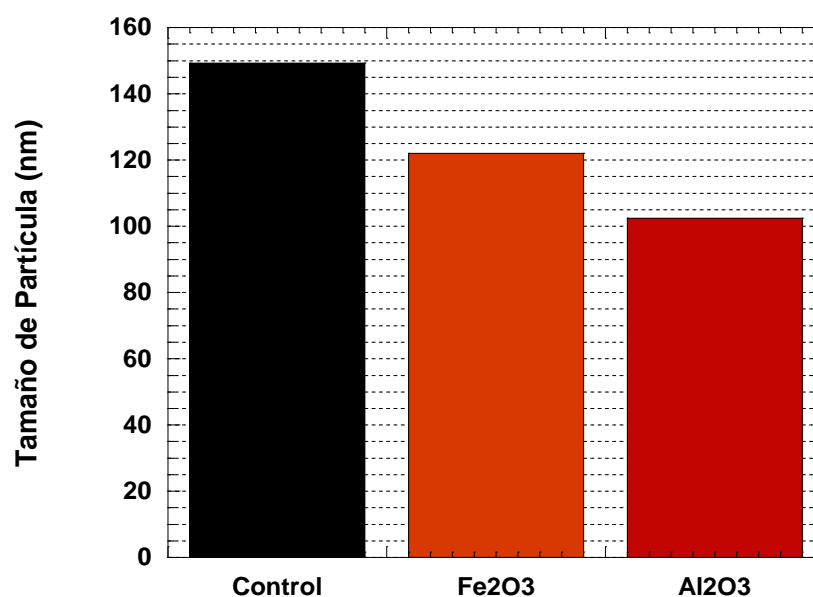
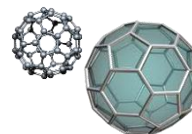


Figura 7.10 Tamaño de Partícula del látex final de los látex sintetizados con adición de 1%/g de Fe_2O_3 y Al_2O_3 .

Nuevamente el tamaño de partícula de los poliacrílicos finales de Hierro y Aluminio son menores que el poliacrílico control, teniendo un tamaño de partícula de 122nm y 102 nm.

El grafico 7.11 que se muestra a continuación presenta los resultados obtenidos de los tamaños de partícula de los látex finales y la tabla 7.5 los índices de polidispersidad para cada compuestos nanoestructurado.

La hipótesis que explica el fenómeno de disminución de partícula de látex nanoestructurado respecto a la de control, es por la competencia de emulsionar las nanopartículas inorgánicas a diferentes porcentajes y el monómero. Cuya hipótesis se menciona en la sección 7.2.1.1.1.



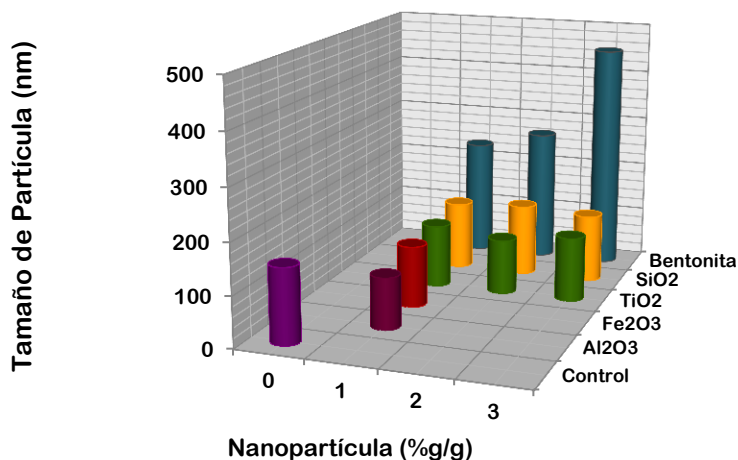
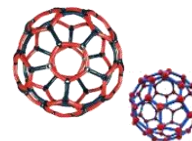


Figura 7.11 Grafico 3D del tamaño final de partícula en látex y látex nanoestructurados.

Los resultados se encuentran resumidos en la tabla 7.4.

Tabla 7.4 Tamaño de partícula final de cada látex poliacrílico control y nanoestructurado.

Porcentaje Adicionado (% g/g)	Tamaño final de Partícula de los Látex nanoestructurados (nm)					
	Control	Silicio (SiO ₂)	Titanio (TiO ₂)	Bentonita (Al ₂ O ₃ · SiO ₂ · H ₂ O)	Alumina (Al ₂ O ₃)	Hierro (Fe ₂ O ₃)
0	149.3	---	---	---	---	---
1	---	135.8	125.5	232.8	102.5	122
2	---	143.5	109.7	265.2	---	---
3	---	135.4	128.4	452.6	---	---

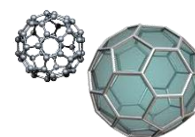
Tabla 7.5 Índice de polidispersidad del látex poliacrílico control y nanoestructurado.

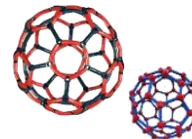
Porcentaje Adicionado (% g/g)	Índice de Polidispersidad					
	Control	Silicio (SiO ₂)	Titanio (TiO ₂)	Bentonita (Al ₂ O ₃ · SiO ₂ · H ₂ O)	Alumina (Al ₂ O ₃)	Hierro (Fe ₂ O ₃)
0	0.105	---	---	---	---	---
1	---	0.156	0.151	0.005	0.093	0.189
2	---	0.248	0.206	0.060		
3	---	0.186	0.254	0.312		

7.1.3 Análisis Reológico.

7.1.3.1 Estudio de la viscosidad de las emulsiones poliacrílicas nanoestructuradas.

Muchos materiales en uso en la actualidad son sistemas dispersos donde una sustancia (a menudo particulada) está dispersada sobre otra fase. Estos tipos de materiales incluyen adhesivos, agroquímicos, cemento, cerámica, coloides, cosmético y de cuidado personal, alimentación y bebida, suspensiones minerales y de molienda, pinturas, tintas y recubrimientos de superficies, farmacéuticos y sistemas poliméricos.





En esta sección se estudia el comportamiento reológico de los compuestos nanoestructurados para el estudio de la viscosidad, para ello, se empleó el Reómetro Bohlin CVO utilizando la configuración cono-y-plato. El cono es de 4° , con un diámetro de 45 mm. Los experimentos se realizaron a una temperatura de 22°C , aplicando 1-500 Pa como Tasa de deformación. Los gráficos 7.12 y 7.13 muestran el análisis reológico de los compuestos nanoestructurados en concentraciones de 1%/g, 2%/g y 3%/g respectivamente.

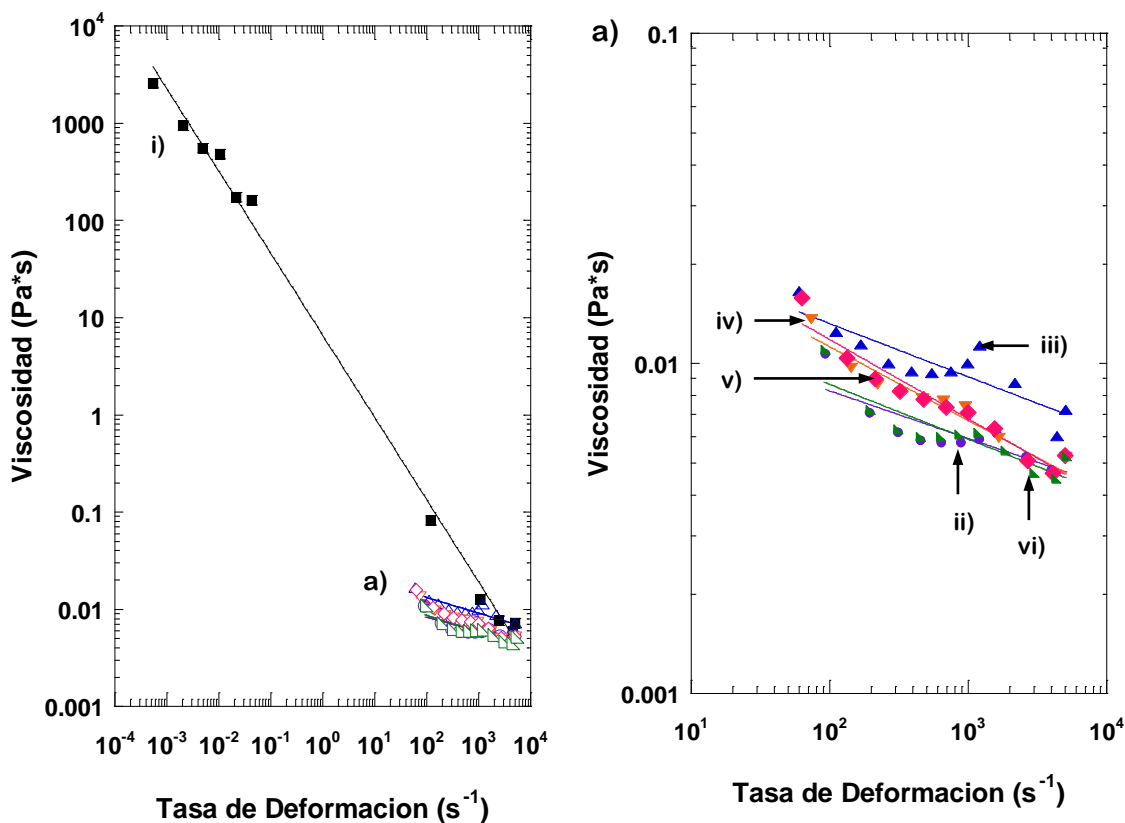
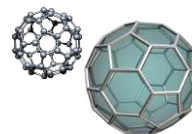


Figura 7.12 Viscosidad aparente como función de la tasa de deformación de i) Látex Control (■) y Látex con adición de 1%/g de ii) SiO₂ (●), iii) TiO₂ (▲), iv) Bentonita (▼), v) Fe₂O₃ (◆) y vi) Al₂O₃ (◄).



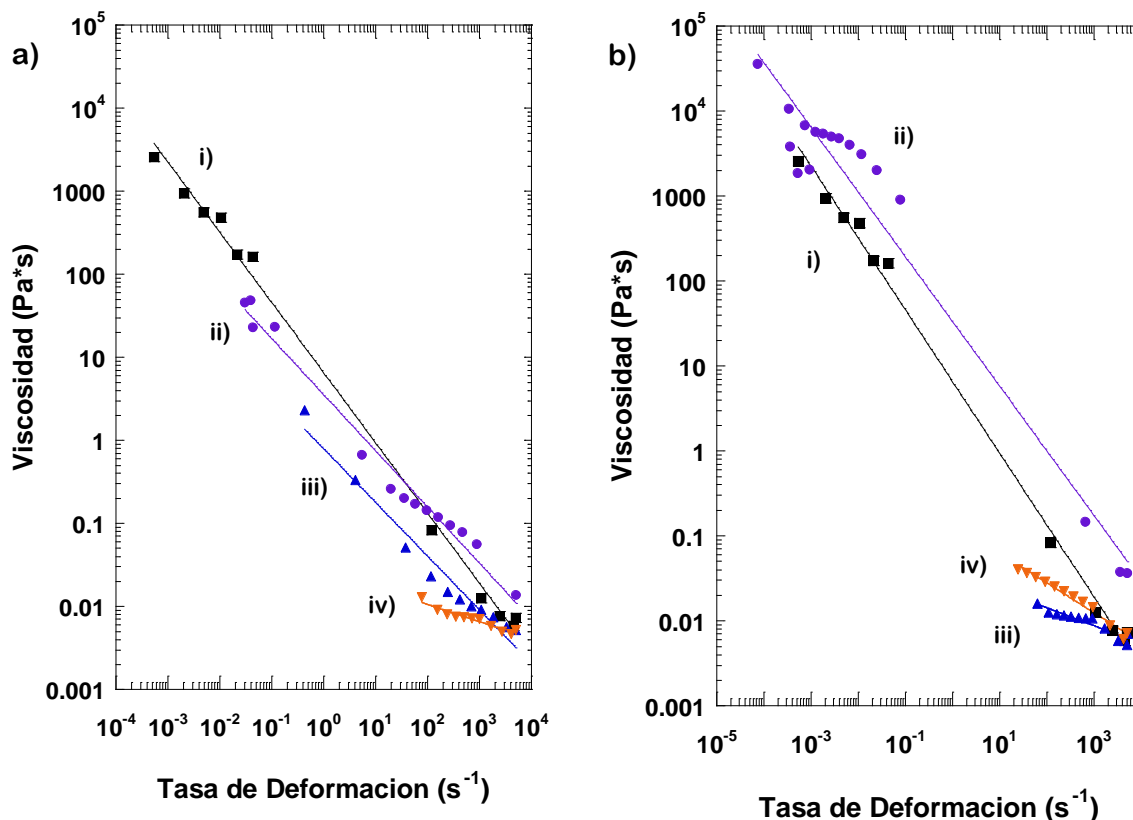
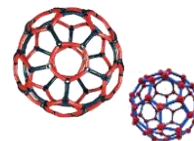
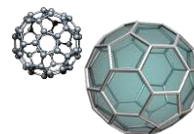


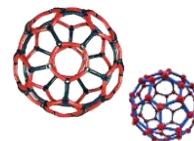
Figura 7.13 Viscosidad aparente como función de la tasa de deformación de i) Látex Control (■) y Látex con adición de a) 2%/g y b) 3%/g de ii) SiO_2 (●), iii) TiO_2 (▲), iv) Bentonita (▼).

Como se puede observar en los gráficos anteriores todas las emulsiones con incorporación de nanopartículas y la emulsión control tienden a presentar un comportamiento Newtoniano a bajas tasa de deformación (viscosidad constante). Por otro lado, cuando la tasa de deformación aumenta la viscosidad muestra un comportamiento de adelgazamiento (shear-thinning). Muchos materiales muestran este tipo de comportamiento en mayor o menor grado y es el comportamiento más común. Así por ejemplo, numerosas sustancias que se encuentran en emulsiones, suspensiones, o dispersiones son ejemplos de este tipo de fluidos. ^[23]

En vista de porque es importante el comportamiento reológico de las emulsiones el ejemplo del uso de la pistola con la compresora, es que al aplicar una alta presión (tasa de corte alta) hace que la pintura fluya a través de la pistola y pueda ser atomizada, pero al llegar la pintura a la pared esta tasa de corte disminuye, haciendo que la pintura sobre la pared no fluya es decir se es curra, característica que nos permita ver la curva obtenida.

Por otro lado, es observable que la viscosidad para las emulsiones con incorporación de nanopartículas tiende a disminuir. Una explicación posible es que debido a que el tamaño de





partícula del látex final (sección 7.1.2.2) presenta una polidispersidad muy amplia tienden a empaquetarse mejor que un sistema de partículas con el mismo tamaño (distribución muy estrecha). Esto indica básicamente que una distribución de partículas amplia tiene más espacio libre para moverse, por lo que la muestra tenderá más fácilmente a fluir, esto es, a tener una menor viscosidad, ver figura 7.14. ^[63]

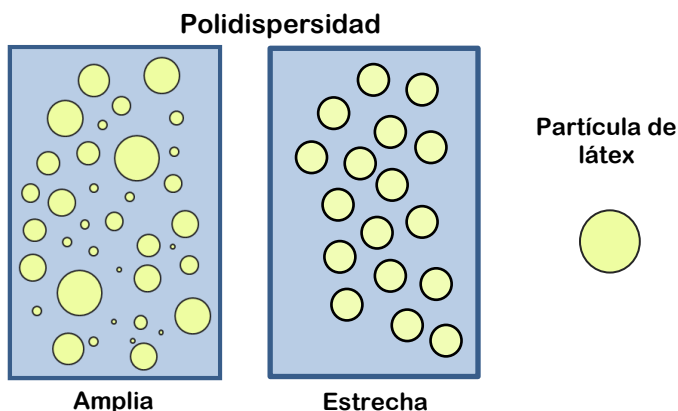


Figura 7.14 Variación de la viscosidad en función de la polidispersidad. ^[63]

Otro factor importante en el comportamiento reológico presentado es la morfología de las nanopartículas adicionadas, con partículas esféricas (SiO_2), normalmente hay interacciones partícula-partícula que se rompen bajo la aplicación de una cizalla para dar un comportamiento de tipo “shear thinning” (pseudoplástico). Sin embargo, con partículas alargadas (Bentonita) la orientación aleatoria conduce a una barrera más alta para iniciar el flujo; un aumento de la viscosidad en cizallas bajas. Pero, bajo una cizalla, las partículas alargadas pueden orientarse entre sí en la dirección de flujo. Por tanto más fácil para fluir, lo que resulta en una viscosidad menor que las esféricas de tamaño equivalente. Como se ilustra en el grafico 7.15. ^[63]

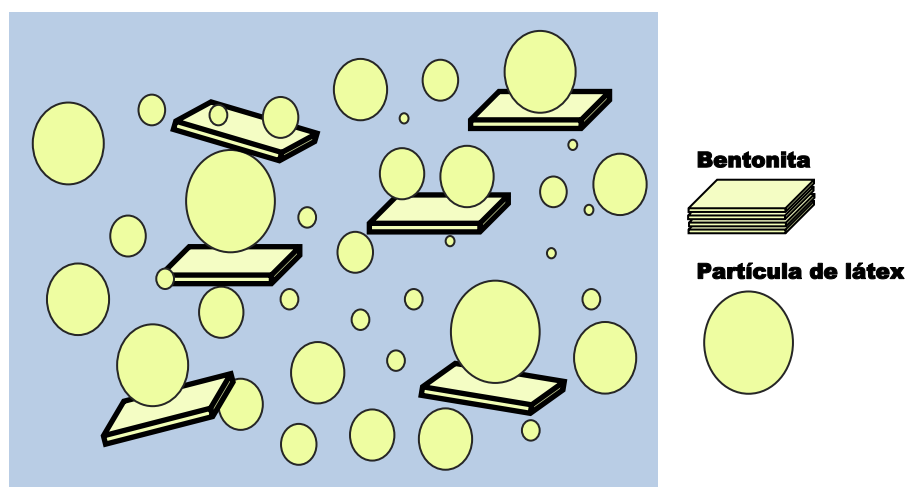
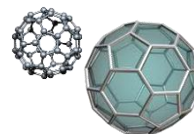
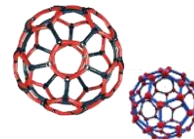


Figura 7.15 Efecto de partículas alargadas en la reducción de viscosidad a tasas de corte altas. ^[63]





7.2 Influencia de la concentración y tipo de nanopartículas en las propiedades de la película de látex poliacrílico.

7.2.1 Formación de película poliacrílica.

Dado que los poliacrílicos son usados como base para pinturas, y al utilizarlos forman una capa o película cuando se evapora el disolvente, se prepararon para determinar la influencia de las nanopartículas sobre las propiedades del poliacrílico como son propiedades termogravimétricas y peso molecular, películas a partir de los látex sintetizados con las especificaciones anteriormente dadas. Para esto se vertió una masa constante de 4 g de látex en platos de teflón, y se dejaron secar en la campana de extracción durante 2 días (1 lado por día). Posteriormente se secaron en horno al vacío durante 3 h para eliminar cualquier traza de disolvente aun presente en las películas. Dicho esquema se muestra a continuación en la figura 7.16.

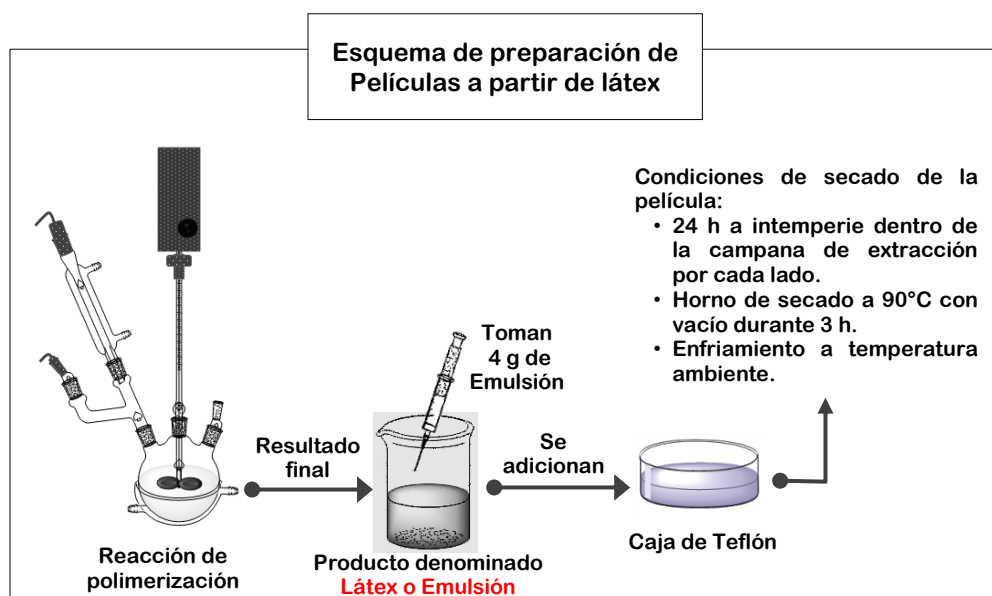
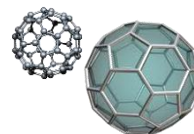
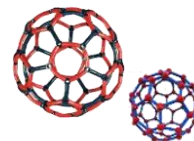


Figura 7.16 Preparación de películas poliacrílicas para determinación de propiedades termogravimétricas y de peso molecular. Polimerización con y sin incorporación de nanopartículas inorgánicas.

Siguiendo las condiciones de preparación y secado anteriormente descritas se obtienen películas poliacrílicas como las que se muestran a continuación.

En la figura 7.17 a-c, se muestran las películas de los recubrimientos híbridos nanoestructurados, obtenidas a partir de los látex sintetizados con incorporación de las nanopartículas (SiO_2 , Bentonita, Al_2O_3), con espesores de 200 @ 700 μm . Claramente se observa transparencia óptica a la luz visible, para los materiales nanoestructurados con SiO_2 y Al_2O_3 , al comparar con el poliacrílico control, para el caso de los recubrimientos híbridos nanoestructurados con bentonita, se presenta la aparición de neblina, al aumentar el porcentaje



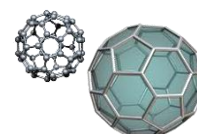


de incorporación, sugiriendo que existe una buena dispersión de las nanopartículas a nivel micrométrico, en las emulsiones al incorporar a distintos porcentajes y así mismo en la formación de película.



Figura 7.17 Transparencia óptica a la luz visible de (a) SiO₂, (b) Bentonita y (c) Al₂O₃. Las películas transparentes se muestran colocadas encima del logotipo de la Universidad Nacional Autónoma de México y las películas señaladas con una flecha.

Para los casos exclusivos de las películas de látex con incorporación de TiO₂ y Fe₂O₃ con espesores de 500 @ 800 μm, estos adoptan el color característico de la nanopartícula incorporada como se puede observar en la figura 7.18 a-b, es decir se ve afectada la transparencia óptica a la luz visible en estas películas poliacrílicas nanoestructuradas, cabe aclarar que esto no sugiere una mala dispersión de las nanopartículas en la matriz, así como aglomerados, aunado a esto los valores de espesor utilizado en esta investigación no son los requeridos para una aplicación común de estos materiales.



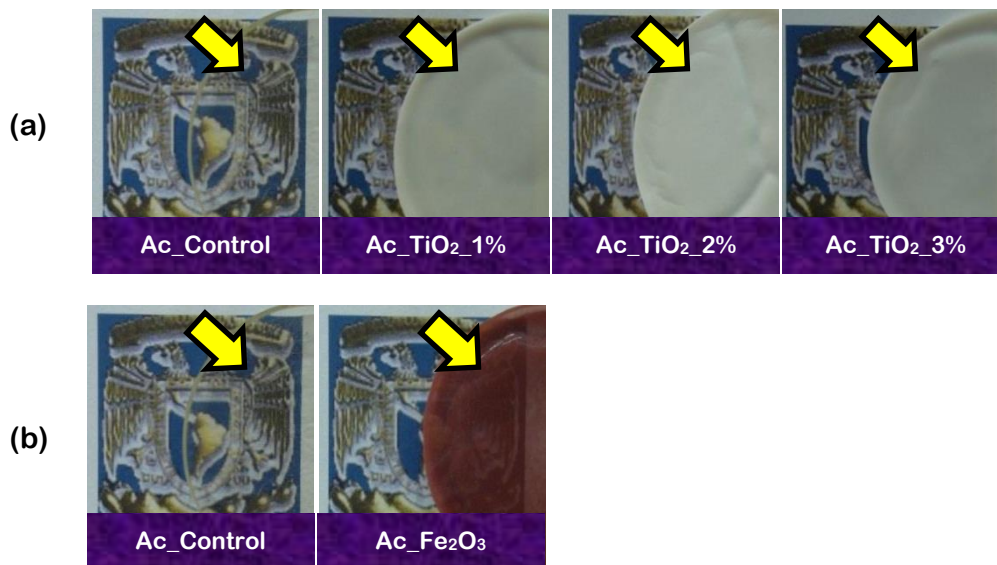
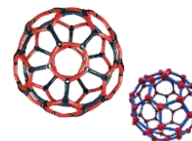


Figura 7.18 Películas nanoestructuradas con (a) TiO_2 y (b) Fe_2O_3 . Las películas se muestran colocadas encima del logotipo de la Universidad Nacional Autónoma de México y las películas señaladas con una flecha.

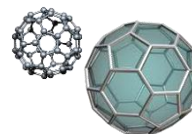
7.2.1.1 Caracterización de las películas formadas del látex poliacrílico.

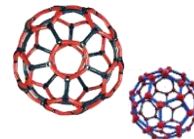
La caracterización se realiza para determinar la influencia de la nanopartícula sobre los látex sintetizados solamente del látex poliacrílico Control y del látex poliacrílico con adición de NanoTiO_2 en los porcentajes de 1%g/g, 2%g/g y 3%g/g, esto es para comprender la influencia de la incorporación de nanopartículas sobre la polimerización, así mismo, cambios en las propiedades químicas, ya sea al elaborar películas de masa constante y/o del látex sintetizado.

Los estudios realizados fueron: Determinación de Conversión Monomérica y aglomerados, Espectroscopia Infrarroja (FT-IR), Determinación de Peso Molecular por Viscosimetría Intrínseca de soluciones diluidas y Análisis Termogravimétrico (TGA). Los resultados se muestran a continuación.

7.2.1.1.1 Determinación de Conversión Monomérica.

Como se explica en el **apéndice a** la determinación de la conversión, en el proceso de polimerización no todo el monómero reacciona para formar polímero ya que, por acoplamiento de cadena o por impurezas, siempre queda algo de monómero libre. Se denomina **factor de conversión** a la cantidad de monómero que se convierte en polímero y se expresa en porcentaje. El factor de conversión es fundamental para el desarrollo de las propiedades del material. ^[23, 60, 64] El gráfico de la figura 7.19 muestra el porcentaje de polimerización de cada sistema de incorporación de nanopartícula. Como se puede observar para los compuestos nanoestructurados





con incorporación de 1%g/g de SiO_2 , TiO_2 , Fe_2O_3 y Al_2O_3 la conversión se ve afectada y disminuye a comparación del poliacrílico Control.

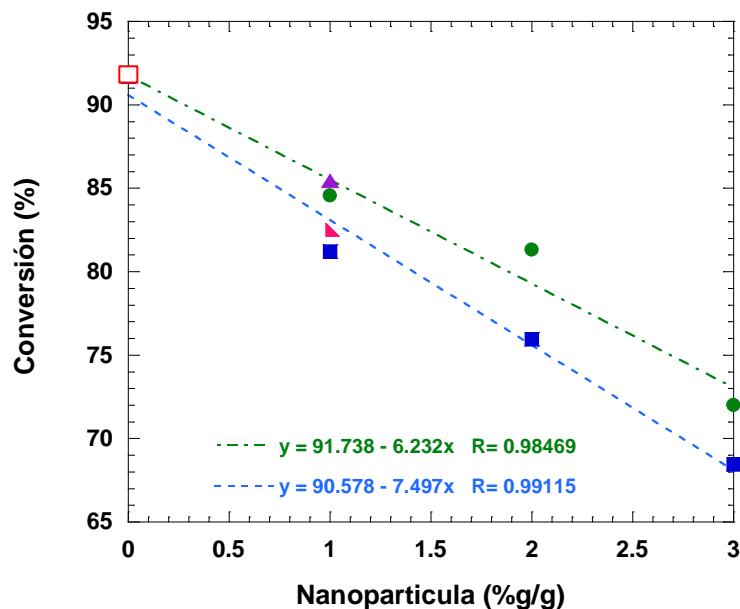
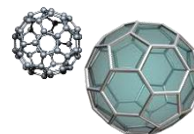


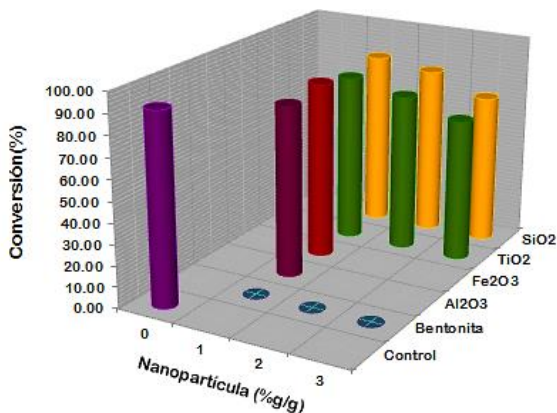
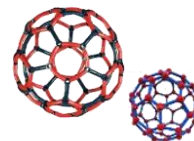
Figura 7.19 Grafico comparativo del Efecto de concentración de nanopartícula sobre la polimerización del látex Control (□) y látex con adición de Nano SiO_2 (●), Nano TiO_2 (■), Nano Fe_2O_3 (▲) y Nano Al_2O_3 (◄).

Cuando se incorpora el 2% de SiO_2 y TiO_2 la conversión decrece nuevamente, así mismo cuando se incorpora hasta 3% de SiO_2 y TiO_2 disminuye a 72.01% y 68.46% respectivamente. La incorporación de ambas nanopartículas presenta un decremento exponencial.

Para el caso exclusivo del sistema de incorporación de Bentonita a 1%, 2% y 3% mediante el uso de ecuaciones anteriormente descrito no se puede obtener el porcentaje de conversión monomérica, debido a que el carácter hifilico de la partícula absorbe el medio acuoso de reacción originando valores de conversión negativos.

Así mismo en la figura 7.20 se muestran los valores de las polimerizaciones en emulsión para cada compuesto nanoestructurado. Los datos resumidos se encuentran en la tabla 7.6.





Porcentaje Adicionado (%g/g)	Nanopartícula % de Conversión				
	Control	Silicio (SiO ₂)	Titanio (TiO ₂)	Alúmina (Al ₂ O ₃)	Hierro (Fe ₂ O ₃)
0	91.70	---	---	---	---
1	---	84.55	81.21	82.53	85.43
2	---	81.30	75.96	---	---
3	---	72.01	68.46	---	---

Figura 7.20 Gráfica 3D que muestra los porcentajes de conversión de cada sistema de polimerización.

Tabla 7.6 Determinación de Porcentaje de Conversión Monomérica.

Como se ve reflejado en el porcentaje de conversión monomérica, no todo el monómero llega a reaccionar, esto se debe como primer hipótesis a la escasez de tensoactivo (2.6% g/g, basado en el peso de monómeros) adicionado, el cual no es capaz de emulsionar tanto las partículas de monómero y las nanopartículas adicionadas al medio de reacción, generando que la superficie de la nanopartícula y del monómero no se emulsione, por lo que produce que las partículas se aglomeren debido a la colisión entre partículas produciendo un porcentaje de aglomerados superior ^[33] y conllevando a bajas conversiones. Como segunda hipótesis al decremento en la conversión se debe que por el tamaño de las nanopartículas adicionadas (7nm-100nm) y a la concentración de las mismas impide que la difusión de radicales libres se encuentren en el medio de reacción, por lo que **“la nanopartícula incorporada funge como barrera de polimerización, es decir, en el crecimiento óptimo de la cadena polimérica.”** Figura 7.21.

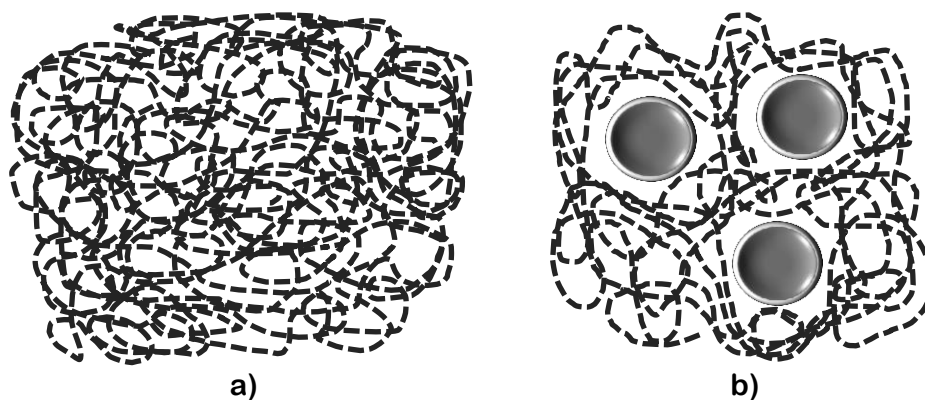
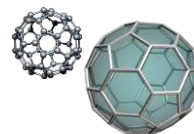
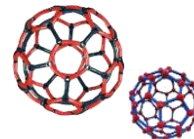


Figura 7.21 Efecto de barrera de polimerización de las nanopartículas incorporadas en el proceso de polimerización in situ, vía radicales libres. a) Polimerización sin incorporación de nanopartícula y b) Polimerización con incorporación de nanopartícula.

Como se aprecia en la figura 7.21-a, el polímero dentro del proceso de polimerización en emulsión por radicales libres reacciona sin la “competencia” de las nanopartículas, obteniéndose





altas conversiones; cuando se adicionan nanopartículas (figura 7.21-b) el polímero no reacciona completamente debido al tamaño de partícula que inhibe la difusión de radicales.

7.2.1.1.2 Determinación de Aglomerados.

Se define como grumos a las finas partículas de polímero no emulsionado de tamaño apenas palpable y visible en seco. Son generados en el proceso de polimerización y generalmente filtrados como se ilustra en la figura 7.22. ^[23]

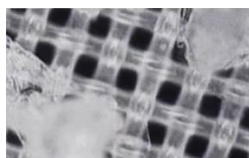
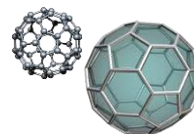


Figura 7.22 Aglomerado de 100 a 150 μm sobre un tamiz de nylon. ^[23]

Así mismo los aglomerados son las masas de polímero solido no emulsionado de cualquier tamaño macroscópico. Son generalmente resultado por secado de la dispersión. Se encuentran asentados en el fondo del recipiente. Son de fácil separación por medio de una rápida filtración de la dispersión.

“Consideramos el contenido de aglomerados en una dispersión como solidos indeseados que no forman parte activa en el desempeño de la función prevista del polímero (látex).” ^[23]

El porcentaje de aglomerados para cada compuesto nanoestructurado se encuentra en el **apéndice b**, la figura 7.23 muestra un comparativo del porcentaje en peso obtenido para cada sistema. Para los compuestos nanoestructurados con incorporación de 1%g/g de SiO_2 , TiO_2 , Fe_2O_3 y Al_2O_3 el porcentaje de aglomerados incrementa en mayor cantidad para la nanopartícula de TiO_2 , siendo el más bajo porcentaje con la nanopartícula de SiO_2 , con la adición de Fe_2O_3 y Bentonita la cantidad de aglomerados es cercano de 2.96% y 3.07% respectivamente.



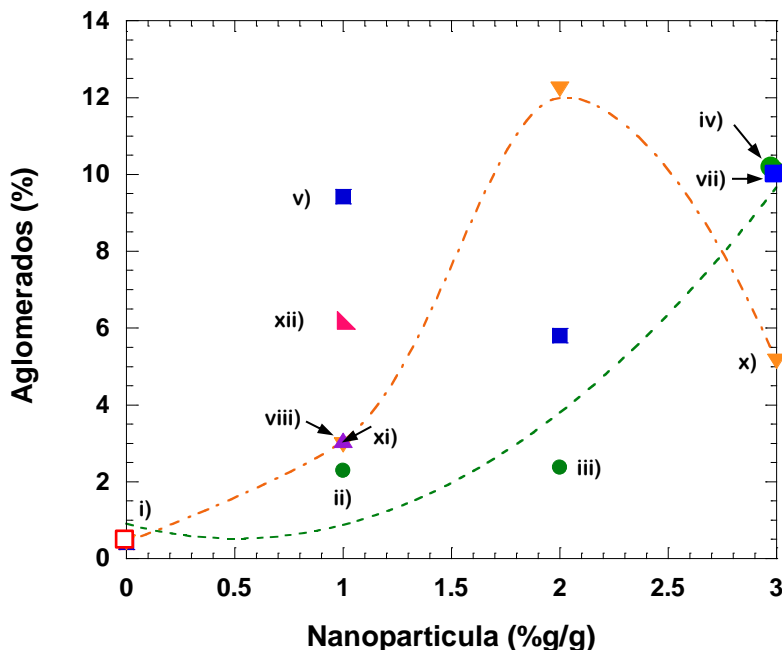
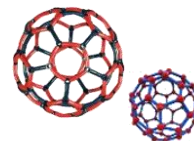
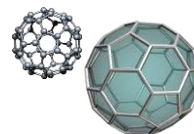


Figura 7.23 Gráfico comparativo del Efecto del nivel de nanopartícula sobre la polimerización del látex Control i) 0%g/g (□) y látex con adición de SiO₂ en las concentraciones de ii) 1% (●), iii) 2% (●), iv) 3% (●), TiO₂ en las concentraciones de v) 1% (■), vi) 2% (■) y vii) 3% (■), Bentonita en las concentraciones de viii) 1% (▼), xi) 2% (▼) y x) 3% (▼), Fe₂O₃ en concentración de xii) 1% (▲) y Al₂O₃ en las concentraciones de xii) 1% (◄).

Al incorporar el 2%g/g de SiO₂, TiO₂ y Bentonita la cantidad de aglomerados para SiO₂ se mantiene casi constante que al adicionar 1%g/g, para TiO₂ disminuye a 5.80% y con Bentonita aumenta hasta un porcentaje de 12.22%.

Cuando se adiciona hasta 3g/g% de SiO₂, TiO₂ y Bentonita la cantidad de aglomerados que se obtienen es de 10.13%, 10.07% y 5.14%. Es observable que al adicionar el 3%g/g de SiO₂ y TiO₂ el porcentaje es casi el mismo, sin embargo para Bentonita disminuye a comparación del poliacrílico con adición de 2%g/g de la misma.

En la figura 7.24 se muestran los valores de aglomerados de las polimerizaciones en emulsión para cada compuesto nanoestructurado.



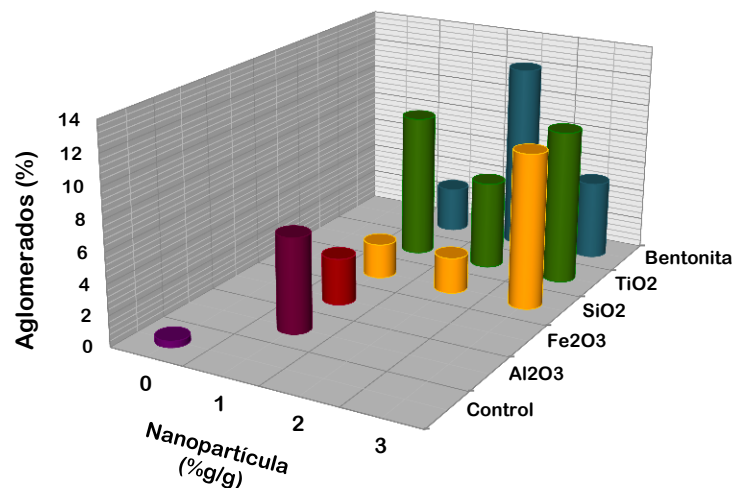
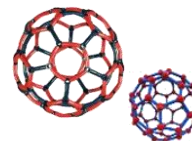
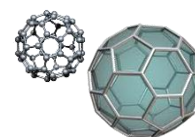


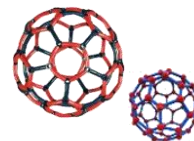
Figura 7.24 Grafica 3D que muestra los porcentajes de aglomerados obtenidos en cada sistema de polimerización con respecto al tipo de nanopartícula adicionado.

Los resultados resumidos en la tabla 7.7, muestran el incremento de aglomerados, esto se debe como primer hipótesis a la escasez de tensoactivo (2.6% g/g, basado en el peso de monómeros) adicionado, el cual no es capaz de emulsionar tanto las partículas de monómero y las nanopartículas adicionadas al medio de reacción, generando que la superficie de la nanopartícula y del monómero no se emulsione, por lo que produce que las partículas se aglomeren debido a la colisión entre partículas produciendo un porcentaje de aglomerados superior ^[33]. Una propuesta para reducir el porcentaje de aglomerados es el uso de grupos silano y organotitanatos que se utilizan ampliamente tanto para adaptar las propiedades de la superficie de partículas para imitar la matriz circundante y restringir su tendencia a aglomerarse (Abboud et. al., 1997 y Caris et. al., 1989).

Tabla 7.7 Determinación de porcentaje de aglomerados para los diferentes sistemas de polimerización.

Porcentaje Adicionado (% g/g)	Concentración de Aglomerados					
	Control	Silicio (SiO ₂)	Titanio (TiO ₂)	Bentonita (Al ₂ O ₃ • SiO ₂ • H ₂ O)	Alúmina (Al ₂ O ₃)	Hierro (Fe ₂ O ₃)
0	0.43	---	---	---	---	---
1	---	2.29	9.42	2.96	6.20	3.07
2	---	2.37	5.80	12.22	---	---
3	---	10.13	10.07	5.14	---	---





7.2.1.1.3 Espectroscopia Infrarroja por transformada de Fourier (FTIR).

7.2.1.1.3.1 Espectros de infrarrojo de las películas nanoestructuradas.

Se presentan los espectros de infrarrojo de las películas poliacrílicas realizadas para cada compuesto nanoestructurado.

La figura 7.26 contiene los espectros de infrarrojo del poliacrílico con adición de nanoSiO₂, y están etiquetados de la siguiente forma: i) Control, ii) 1%g/g, iii) 2%g/g y iv) 3%g/g.

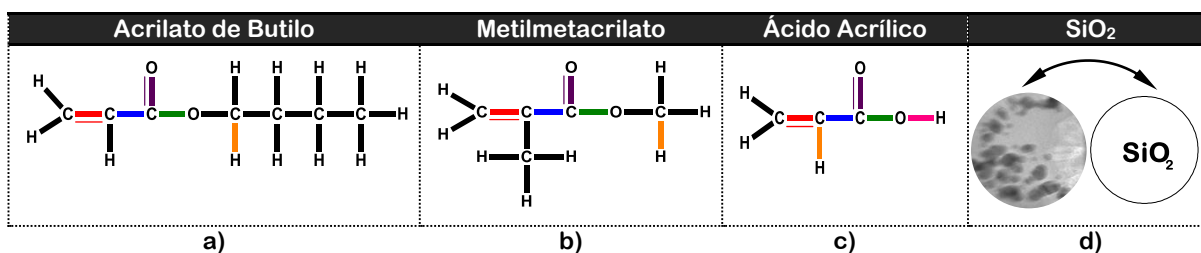


Figura 7.25 Bandas de Correlación de las frecuencias de infrarrojo los enlaces de los monómeros utilizados: a) Acrilato de Butilo, b) Metilmetacrilato, c) Ácido Acrílico y d) Imagen TEM de nanoSiO₂.

Una vez obtenidos los espectros de infrarrojo se procedió a identificar figura 7.25 y a agrupar las bandas de absorción infrarroja en la tabla 7.8.

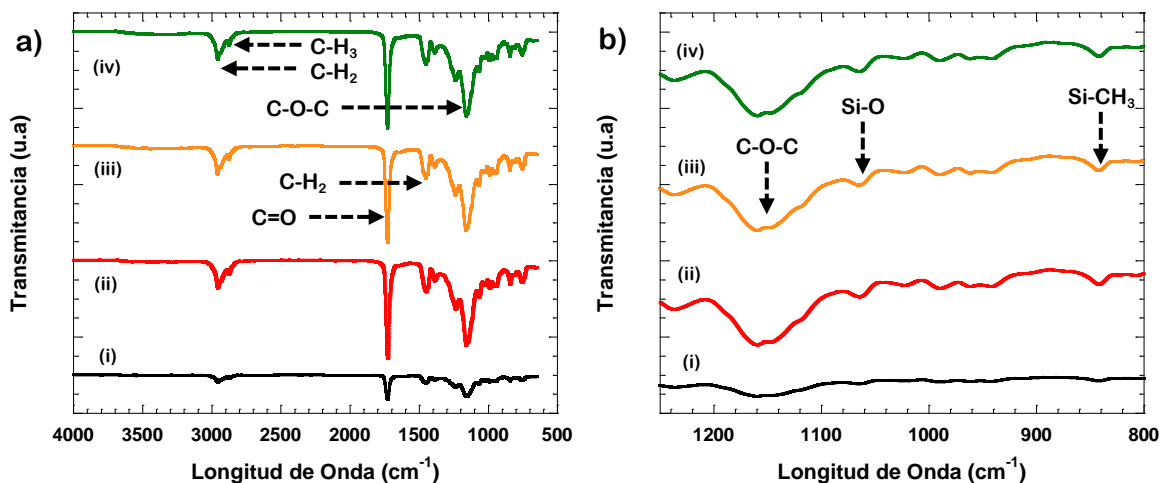
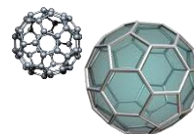
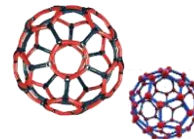


Figura 7.26 a) Espectros de infrarrojo de la película del látex poliacrílico final i) Control y con adición de SiO₂ en los porcentajes ii)1%g/g, iii) 2%g/g y iv) 3%g/g. b) Banda de SiO₂

Como se puede apreciar en el gráfico de la figura 7.26 inciso b, comienza a aparecer una banda pequeña a 1065 cm⁻¹ correspondiente al enlace Si-O de estiramiento ν y una más a 840 cm⁻¹ correspondiente a enlaces Si-O-C (como grupo terminal) en estiramiento asimétrico ν_{asym} . El espectro infrarrojo de SiO₂ puro, se encuentra en el apéndice c.





La presencia de nanoTiO₂ (figura 7.27) en el proceso de polimerización en emulsión en las distintas concentraciones se ve reflejada en los espectros de infrarrojo que se muestran en la figura 7.28.

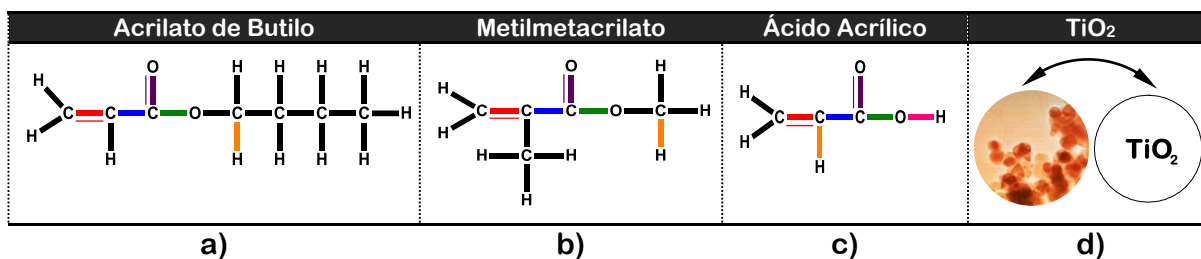


Figura 7.27 Bandas de Correlación de las frecuencias de infrarrojo los enlaces de los monómeros utilizados: a) Acrilato de Butilo, b) Metilmetacrilato, c) Ácido Acrílico y d) Imagen TEM de TiO₂.

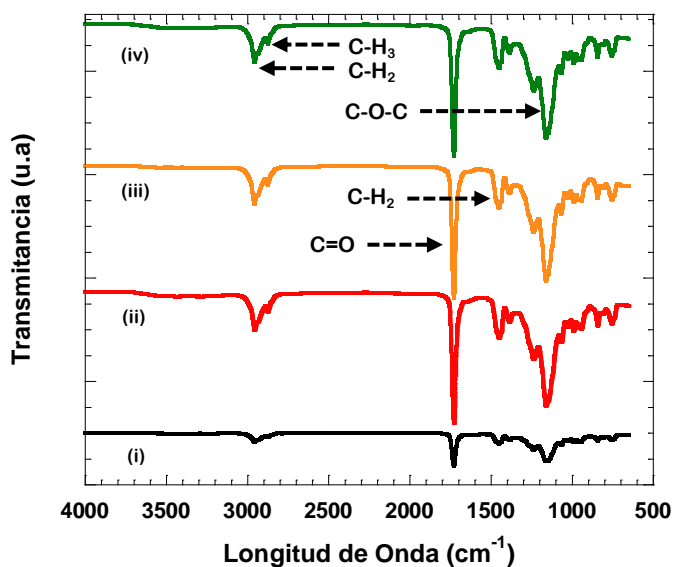
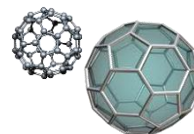
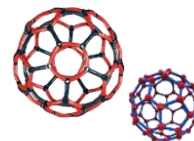


Figura 7.28 Espectros de infrarrojo de la película del látex final i) Control y con incorporación de TiO₂ en los porcentajes ii) 1%g/g, iii) 2%g/g y iv) 3%g/g.

La tabla 7.8 presenta las bandas asignadas para cada espectro de infrarrojo de la polimerización con adición de TiO₂.

Se encuentra reportado en la literatura que las bandas de identificación de TiO₂ se encuentran en el intervalo de 800-500 cm⁻¹ [40], [62], debido a que el equipo con el que se determinaron los espectros de infrarrojo es de mediano alcance (aproximadamente 4000-600cm⁻¹) no se observa el enlace Ti-O propio de TiO₂, como el espectro de infrarrojo de TiO₂ mostrado en el Capítulo 3 de la referencia 40 y 41. Sin en cambio la película formada del látex poliacrílico pierde transparencia al adoptar el color característico de TiO₂ adicionado.





De igual manera con la adición de Bentonita los espectros de infrarrojo se muestran en la figura 7.30. Posteriormente, se procedió a identificar (figura 7.29) y a agrupar las bandas de absorción infrarroja en la tabla 7.8.

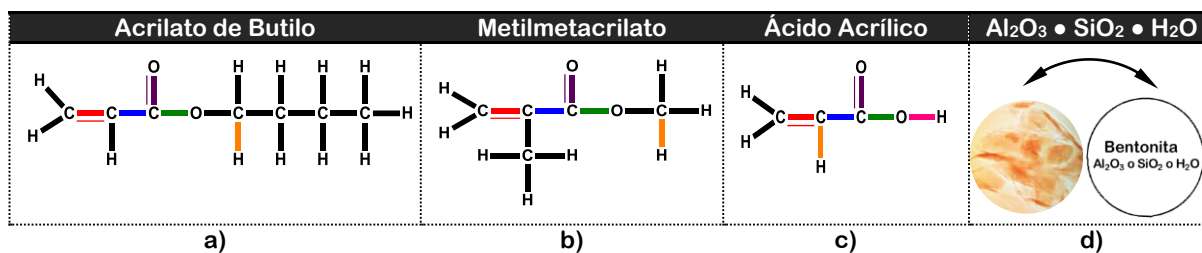


Figura 7.29 Bandas de Correlación de las frecuencias de infrarrojo los enlaces de los monómeros utilizados: a) Acrilato de Butilo, b) Metilmetacrilato, c) Ácido Acrílico y d) Imagen TEM de Bentonita.

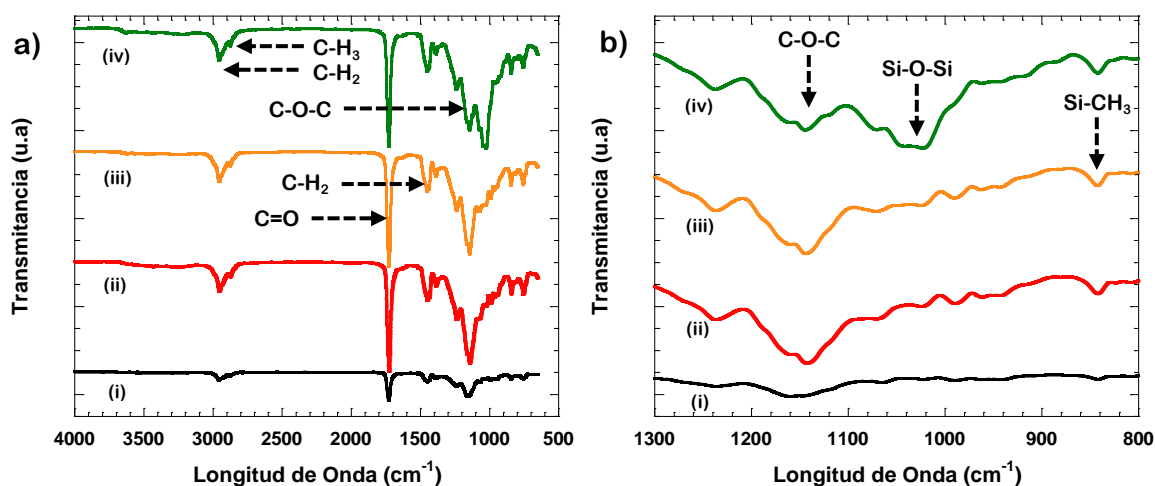
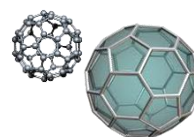


Figura 7.30 Espectros de infrarrojo de la película del poliacrílico del látex final i) Control y con adición de Bentonita en los porcentajes ii) 1%g/g, iii) 2%g/g y iv) 3%g/g. b) Banda de Si-O-Si.

Las bandas asignadas en la figura 7.30a inciso a muestran las bandas de correlación características del poliacrílico control (i) y así mismo se muestran en la siguiente tabla (7.8), como se observa en la figura 7.30 inciso b, comienza a aparecer una banda pequeña a 1070 cm⁻¹ correspondiente al estiramiento ν del enlace Si-O-Si y una más a 842 cm⁻¹ correspondiente a enlaces Si-O-C (como grupo terminal) en estiramiento asimétrico ν_{asym} que en el caso cuando se adiciona SiO₂ en los 3 porcentajes. Por otro lado en la referencia [45], reportan que las arcillas de montmorillonita tienen una banda de absorción característica a 1040 cm⁻¹ debido al estiramiento de los grupos Si-O-Si que forman la estructura tetraédrica cristalina de las capas de arcilla.

Al adicionar 1%g/g de las nanopartículas de Fe₂O₃ y Al₂O₃ figura 7.31, inciso a y b respectivamente se obtienen los espectros de infrarrojo que se muestran en la siguiente figura 7.32.



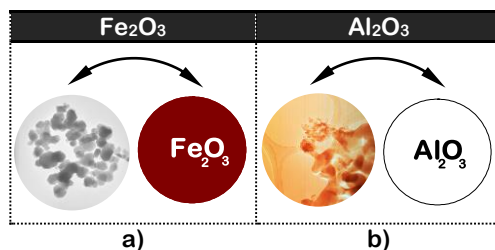
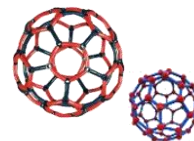


Figura 7.31 Bandas de Correlación de las frecuencias de infrarrojo Imagen TEM de a) Fe_2O_3 y b) Al_2O_3 .

La asignación de bandas para cada espectro de infrarrojo se muestra en la tabla 7.8 para los compuestos nanoestructurados.

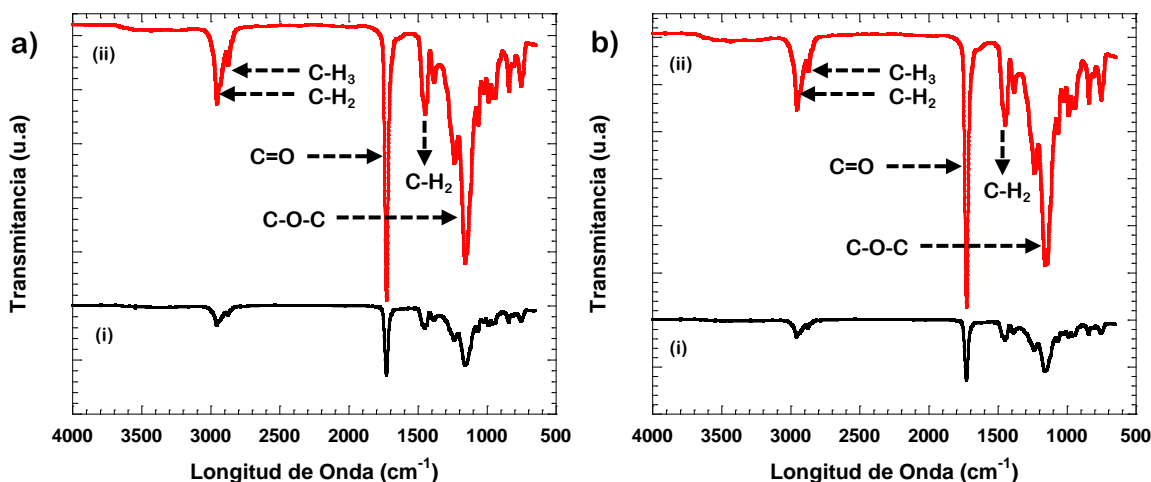

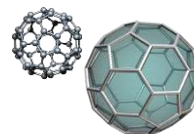


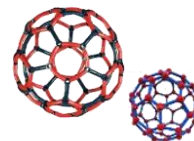
Figura 7.32 Espectros de infrarrojo de las películas poliacrílicas del látex final de Control (i) y a) Fe_2O_3 en porcentaje de ii) 1%/g. b) Películas i) Control y ii) 1%/g de Al_2O_3 .

Las bandas asignadas en la figura 7.32 inciso a y b muestran las bandas de correlación características del poliacrílico control (i) que se muestran en la tabla (7.8).

Para el poliacrílico con adición de 1%/g de Fe_2O_3 , se encuentra reportado en la literatura que el espectro infrarrojo presenta una banda característica a 560 and 632 cm^{-1} debido al enlace Hierro-Oxígeno de estiramiento ν Fe-O ^[67]. Por otro lado, respecto al enlace Al-O del poliacrílico con adición de 1%/g de Al_2O_3 se reporta en la literatura ^[47] que aparece a 1000-400 cm^{-1} por razones ya citadas no se observa en los espectros de infrarrojos que competen a este trabajo.

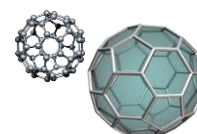
	Grupo Funcional	Número de Onda ν (cm^{-1})	Desplazamiento cm^{-1}	Referencia
 <p>Control</p>	C-H	1449		[61]
	C=O	1727		
	C-O-C	1159		
	C-H ₂	2956		
	C-H ₃	2874		

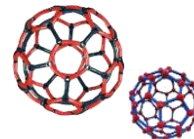




 SiO ₂	Si-O	1073			Desplazamiento			[66]
	Si-O-C	820			cm ⁻¹			
		a)	b)	c)	a)	b)	c)	
	C-H	1449	1449	1449	0	0	0	
	C=O	1727	1727	1727	0	0	0	
	C-O-C	1159	1159	1159	0	0	0	
	C-H ₂	2956	2956	2956	0	0	0	
	C-H ₃	2874	2874	2874	0	0	0	
Si-O	1064	1065	1065	9	8	8		
Si-O-C	841	841	841	21	21	21		
 TiO ₂	Ti-O	800-500			Desplazamiento			[40, 62]
		a)	b)	c)	a)	b)	c)	
	C-H	1449	1449	1449	0	0	0	
	C=O	1727	1727	1727	0	0	0	
	C-O-C	1159	1159	1159	0	0	0	
	C-H ₂	2956	2957	2956	0	1	0	
	C-H ₃	2874	2874	2874	0	0	0	
	Ti-O	---	---	---	---	---	---	
 Bentonita	Si-O-Si	1090-1010			Desplazamiento			[45]
	Si-O-C	850-840			cm ⁻¹			
		a)	b)	c)	a)	b)	c)	
	C-H	1448	1448	1448	1	1	1	
	C=O	1726	1726	1727	1	1	0	
	C-O-C	1142	1142	1144	17	17	15	
	C-H ₂	2954	2954	2954	2	2	2	
	C-H ₃	2874	2874	2874	0	0	0	
Si-O	1070	1072	1023	3	1	50		
Si-O-C	842	842	842	22	22	22		
 Fe ₂ O ₃	Fe-O	632-560			Desplazamiento			[67]
		a)	b)	c)	a)	b)	c)	
	C-H	1449			0			
	C=O	1727			0			
	C-O-C	1159			0			
	C-H ₂	2956			0			
	C-H ₃	2874			0			
	Fe-O	----			---			
 Al ₂ O ₃	Al-O	1000-400			Desplazamiento			[47]
		a)	b)	c)	a)	b)	c)	
	C-H	1449			0			
	C=O	1727			0			
	C-O-C	1159			0			
	C-H ₂	2956			0			
	C-H ₃	2874			0			
	Al-O	----			---			

Tabla 7.8 Variación de número de onda de las bandas de infrarrojo del Poliacrílico con adición de SiO₂. a) 1%g/g, b) 2%g/g y c) 3%g/g.





De acuerdo al trabajo reportado por Painter y Coleman (1997), la naturaleza, fuerza relativa y número de interacciones intermoleculares que ocurren entre los componentes poliméricos de una mezcla pueden ser factores clave para determinar el grado de miscibilidad. Estos autores mencionan que para sistemas con dominios claramente diferenciados (inmiscibles), donde los dos polímeros que conforman la mezcla existen en esencia en fases separadas, en otras palabras, el espectro de la mezcla reflejara la simple adición del espectro de los componentes individuales. En cambio, en sistemas con alto grado de interacción reflejara cambios en los picos característicos de los grupos funcionales que forman las interacciones específicas entre un polímero y otro. Estas pueden ser de tipo puente de hidrógeno, interacciones dipolares, transferencia de carga que conducen a la formación de complejos, etc. ^[68]

Se ha demostrado que esta técnica es sensible para detectar interacciones intermoleculares fuertes, especialmente si están formadas por puentes de hidrógeno. En donde el trabajo presentado por Painter y Coleman (1997) reportan la mezcla de polivinil acetato (PVAc) y polivinil fenilo (PVPPh) donde la presencia de los enlaces por puente de hidrógeno **influye desplazando la señal** del grupo carbonilo de 1739 a 1714 cm^{-1} .

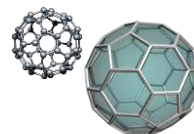
Tomando como base lo anterior se verificó la presencia de interacciones entre las nanopartículas inorgánicas y la matriz polimérica mediante la identificación de modificaciones (desplazamiento) de los grupos funcionales que se muestran en la tabla 7.8.

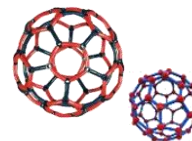
Como se puede observar en la tabla 7.8, se determinaron los desplazamientos de los grupos funcionales característicos de los monómeros que competen a esta investigación, los cuales registraron un ligero desplazamiento, para este trabajo de investigación solamente se abordó la evolución del proceso de polimerización de tal forma que en investigación futura a este trabajo se profundizara en este estudio para establecer una posible interacción entre las nanopartículas inorgánicas y la matriz polimérica.

7.2.1.2.4 Análisis de Peso Molecular por Viscosimetría Intrínseca ($[\eta] = k \cdot \bar{M}_v^a$).

Se utilizó el método de viscosimetría intrínseca para calcular la viscosidad de una solución polimérica, con lo cual se puede determinar el peso molecular del mismo mediante la ecuación de Mark-Houwink (Capítulo 5) que relaciona la viscosidad intrínseca con el peso molecular.

Para ello se prepararon 4 soluciones de concentraciones diferentes del Poliacrílico Control que se fueron cargando una a una en el viscosímetro Ubbelohde de marca Cannon dentro de un baño térmico (figura 7.33) termostataado a la temperatura señalada en la tabla 7.9.





Polímero	Solvente	Temperatura °C	a	K (x10 ³)	Referencia
Metilmetacrilato	Cloroformo	25	0.80	4.8	69

Tabla 7.9 Valores de k y a de para PMMA.

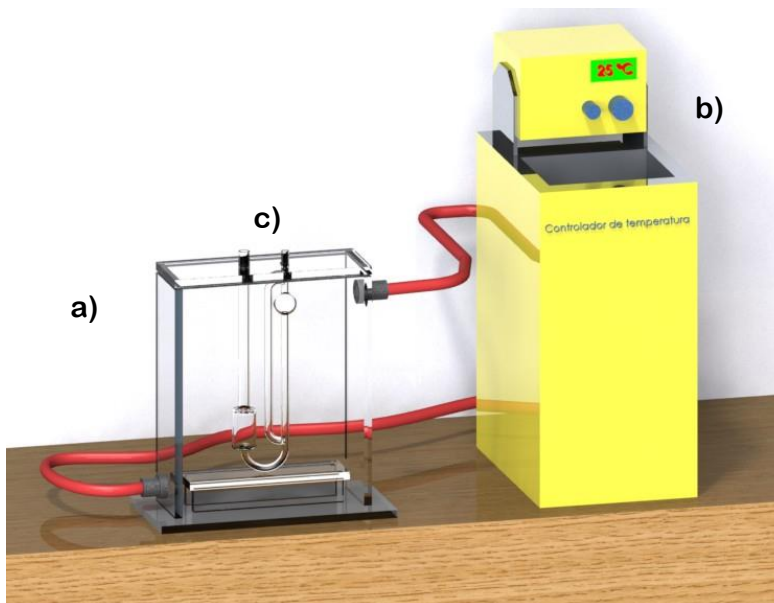
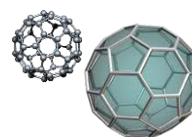


Figura 7.33 Montaje experimental, (a) baño térmico, (b) Recirculador, (c) Viscosímetro Ubbelohde de marca Cannon.

De la ecuación de Mark-Houwink, despejamos M , que es el peso molecular promedio:

$$[\eta] = k M^a \quad \longrightarrow \quad M = 10^{\left(\frac{\log \frac{\eta}{k}}{a} \right)}$$

La figura 7.34 muestra la curva de Viscosidades reducida e inherente del poliacrílico control. El cual presenta un peso molecular de 154,200 g/mol.



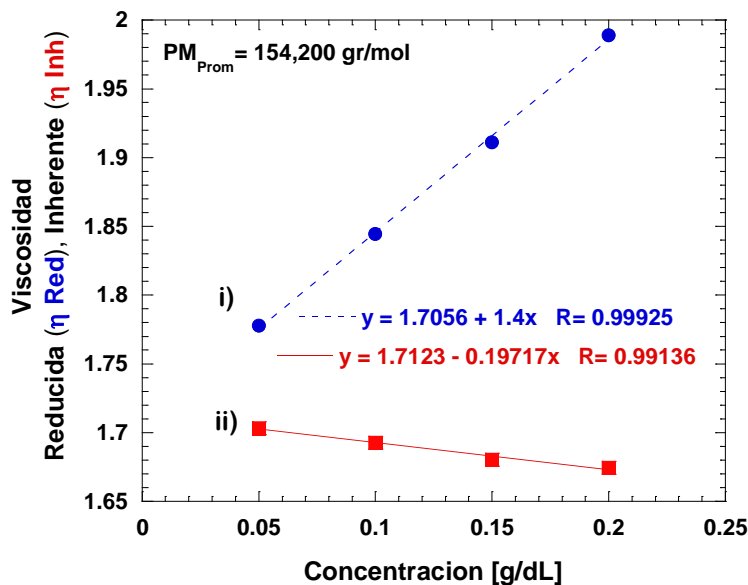
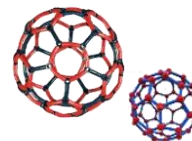
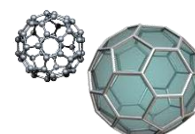


Figura 7.34 Determinación del Peso Molecular por Viscosimetría del Poliacrílico Control. i) Viscosidad Reducida (●) y ii) Viscosidad Inherente (■).

Los resultados mostrados en la figura 7.34 muestran que los datos experimentales ajustan una relación lineal, tal como predice la teoría de Huggins.

“La viscosidad intrínseca, es la ordenada al origen resultado de graficar la viscosidad reducida y/o la viscosidad inherente contra la concentración. Se puede utilizar cualquiera, la viscosidad reducida o la inherente, las cuales teóricamente divergen de la misma ordenada.” ^[52, 53]

Además, las curvas de viscosidad inherente y viscosidad reducida cumplen con la condición de ser recíprocas. Se siguió el mismo procedimiento experimental para las películas poliacrílicas nanoestructuradas, tal como se muestran en el **apéndice f**. La figura 7.35 muestra el efecto de la incorporación de nanopartículas orgánicas sobre el peso molecular del poliacrílico control. La muestra con adición de Fe_2O_3 la que presenta mayor peso molecular de 510700 g/mol.



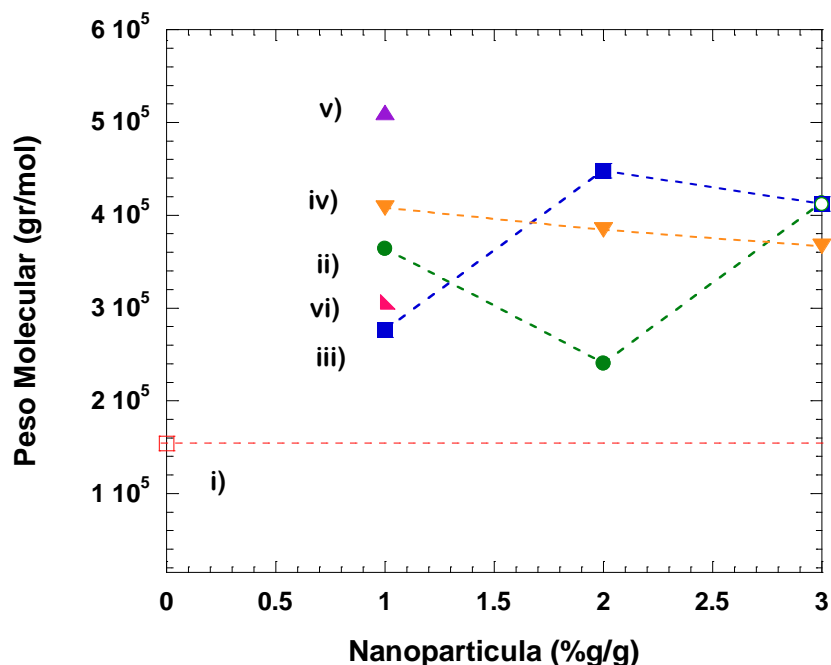
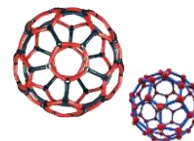


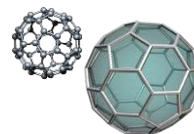
Figura 7.35 Grafico comparativo del Peso Molecular del látex Poliacrílico Control i) 0%g/g (□) y látex nanoestructurados con incorporación de ii) SiO₂ (●), iii) TiO₂ (■), iv) Bentonita (▼), v) Fe₂O₃ (▲) y vi) Al₂O₃ (◄).

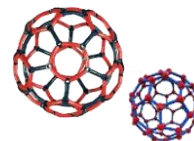
Como se cita en la figura anterior el peso molecular del poliacrílico aumenta considerablemente con la incorporación in situ de nanopartículas.

Para el caso de la incorporación de SiO₂ el peso molecular incrementa cuando se adiciona 1 y 3%g/g (363900g/mol a 413000g/mol). Así mismo al incorporar TiO₂ 1 y 2%g/g el peso molecular incrementa hasta 447800 g/mol. Bentonita muestra un efecto de abatimiento del peso molecular del poliacrílico al incrementar el porcentaje de partícula incorporado. El peso molecular cuando se adiciona Al₂O₃ es de 306700 g/mol, que es mayor que al adicionar 1%g/g de TiO₂ y menor a 1%g/g de SiO₂. El peso molecular al adicionar 3%g/g de SiO₂ y TiO₂ es casi constante.

La grafica 7.35 muestra claramente el efecto de la incorporación de nanopartículas sobre el peso molecular del poliacrílico control. Donde la variación del peso molecular se debe a que la nanopartícula es un factor que influye en la facilidad con la cual las moléculas se deslizan, en este caso a través del capilar del viscosímetro tipo Ubbelohbe originando altos pesos moleculares respecto al poliacrílico control. Además, las constantes de Mark-Houwink utilizadas para calcular el peso molecular promedio son las constantes empíricas correspondientes al polímero polimetilmetacrilato (PMMA), debido a que las constantes empíricas para este sistema terpolimérico no están reportadas aún en la literatura.

Es importante mencionar que esta técnica se utilizó con el fin de tener un panorama de la influencia (concentración y tipo) de nanopartícula incorporada sobre del peso molecular del





poliacrílico, sin embargo se encuentra reportado que el peso molecular de polímeros acrílicos utilizados en soluciones típicas de recubrimientos es mayor a 100,000 g/mol^[23] y el peso molecular de los látex sintetizados es capaz de formar películas poliacrílicas para ser caracterizadas en propiedades físicas como se encuentra reportado en la tesis de maestría de **R. Castillo Pérez**, “*Correlación estructura-propiedades de recubrimientos nanoestructurados híbridos basados en látex poliacrílicos*”, Julio 2013.

7.2.1.2.5 Análisis Termogravimétrico de las películas poliacrílicas.

El análisis de las películas obtenidas de los látex del poliacrílico Control y del poliacrílico con adición de nanopartículas se realizaron en el equipo denominado Q500 TGA de la marca TA Instruments para determinar el efecto de la incorporación de nanopartículas inorgánicas sobre la temperatura de estabilidad termica del material poliacrílico.

Los termogramas realizados para los compuestos nanoestructurados con adición de nanopartícula se muestran en el **apéndice g**. Cuyos parámetros de mediciones son temperatura inicial 25°C y temperatura final de 550°C, tiempo isotérmico de 2 minutos (a la temperatura inicial), mediante una tasa de calentamiento de 20°C/min, en una atmosfera de aire. Las figuras 7.36-40 muestran los termogramas y las gráficas de dm/dT como función de la temperatura de cada poliacrílico nanoestructurado a diferentes porcentajes. Las cuales, muestran claramente la diferencia en la degradación de los materiales a partir de la posición del máximo (pico) de la dm/dT . Este máximo denota la tasa máxima de degradación térmica de los materiales. Los resultados se muestran a continuación.

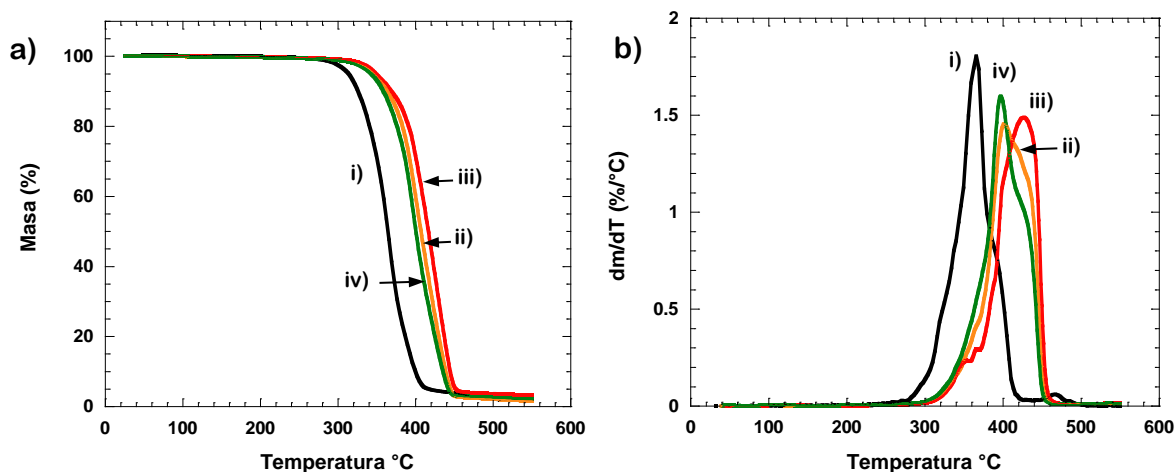
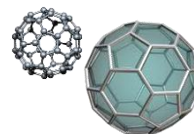


Figura 7.36 (a) Termograma que muestra la pérdida de masa para el poliacrílico i) Control, y las películas híbridas con adición de SiO_2 con ii) 1%g/g, iii) 2%g/g y iv) 3%g/g en función de la Temperatura. (b) La derivada dm/dT denota la tasa de cambio de masa como función de la temperatura



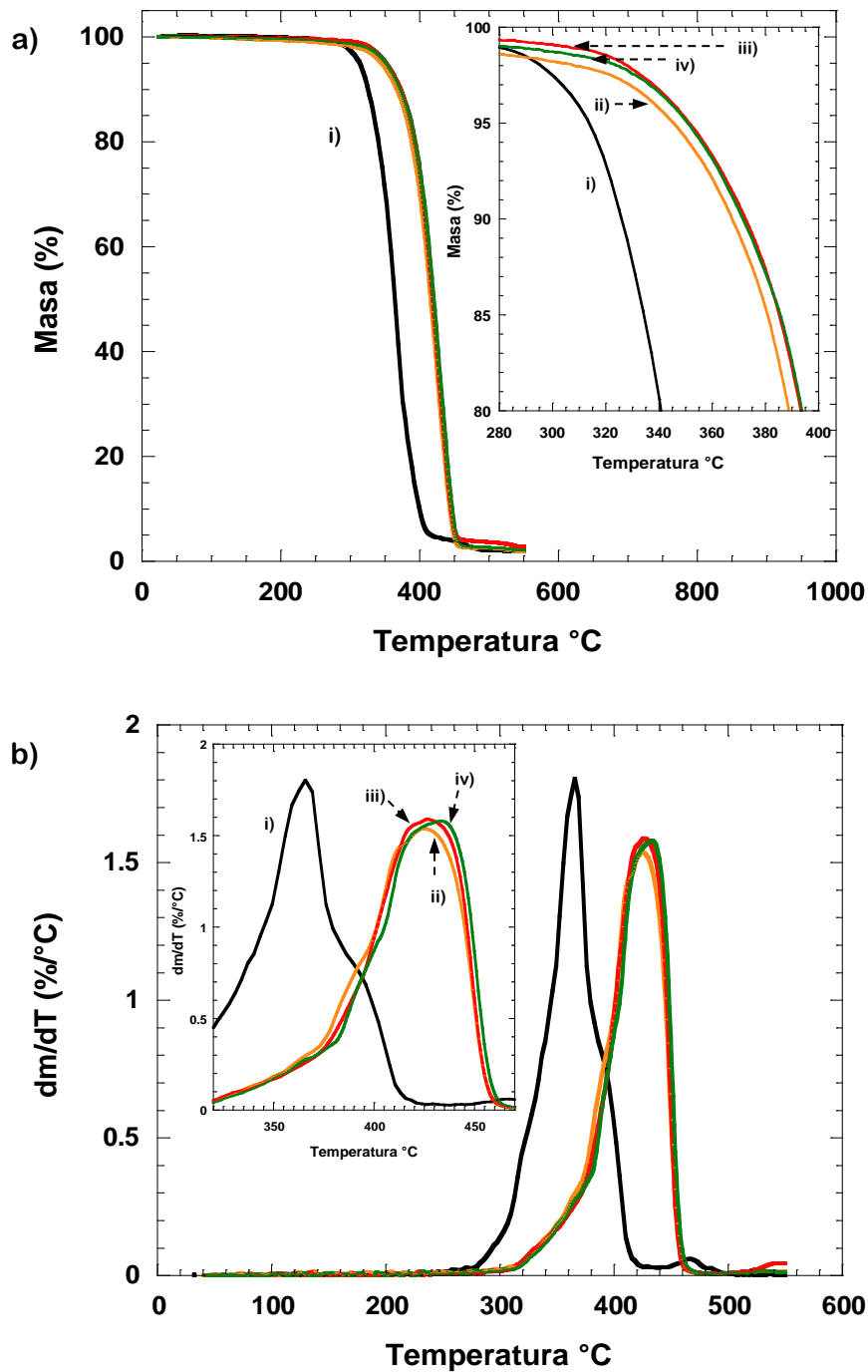
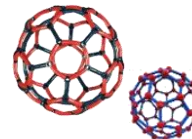
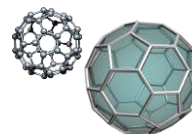


Figura 7.37 (a) Termograma que muestra la pérdida de masa para el poliacrílico i) Control, y las películas híbridas con adición de TiO₂ con ii) 1%g/g, iii) 2%g/g y iv) 3%g/g en función de la Temperatura. (b) La derivada dm/dT denota la tasa de cambio de masa como función de la temperatura.



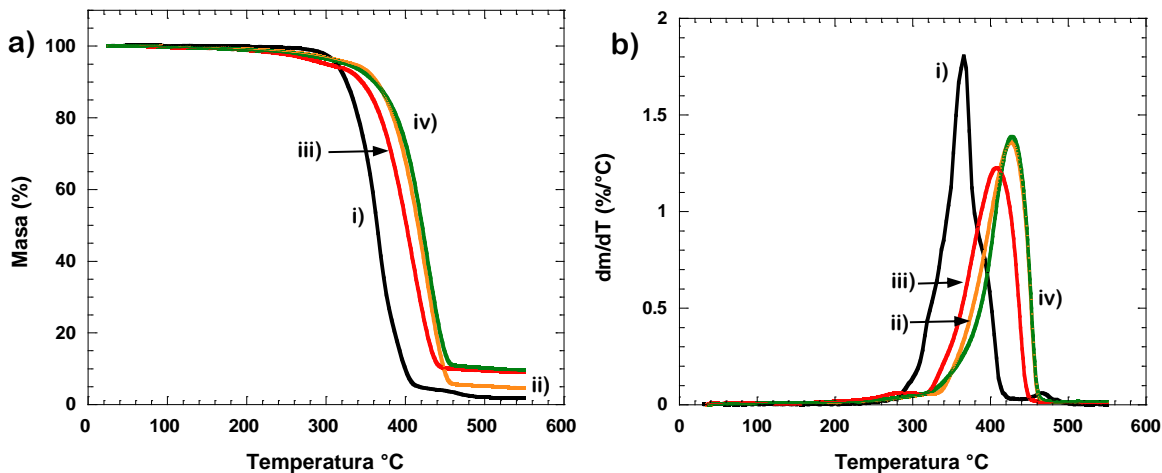
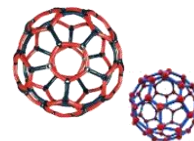


Figura 7.38 (a) Termograma que muestra la pérdida de masa para el poliacrilico i) Control, y las películas híbridas con adición de Bentonita con ii) 1%/g, iii) 2%/g y iv) 3%/g en función de la Temperatura. (b) La derivada dm/dT denota la tasa de cambio de masa como función de la temperatura

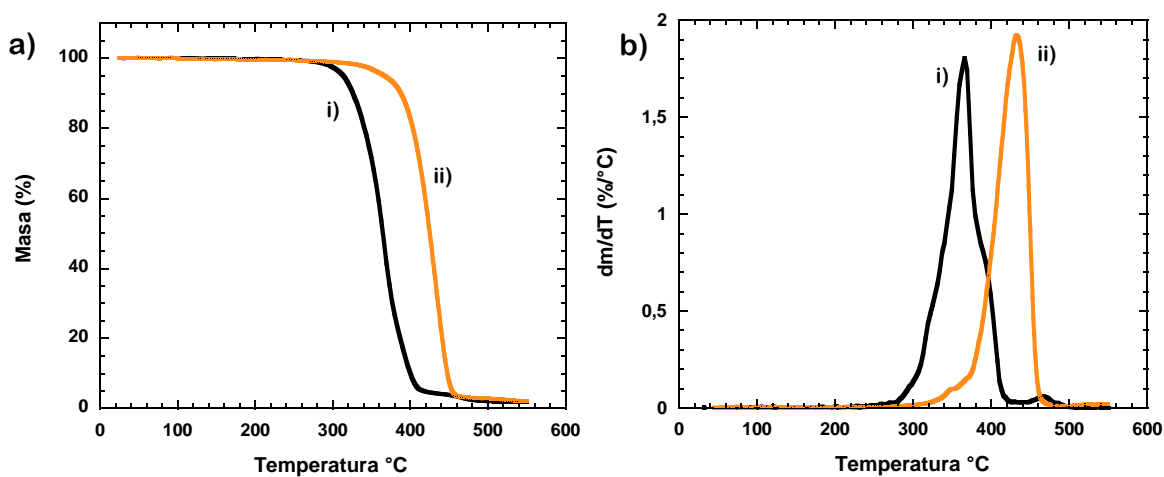
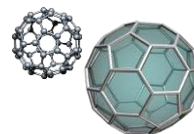


Figura 7.39 (a) Termograma que muestra la pérdida de masa para el poliacrilico i) Control, y las películas híbridas con adición de Fe_2O_3 con ii) 1%/g, iii) 2%/g y iv) 3%/g en función de la Temperatura. (b) La derivada dm/dT denota la tasa de cambio de masa como función de la temperatura



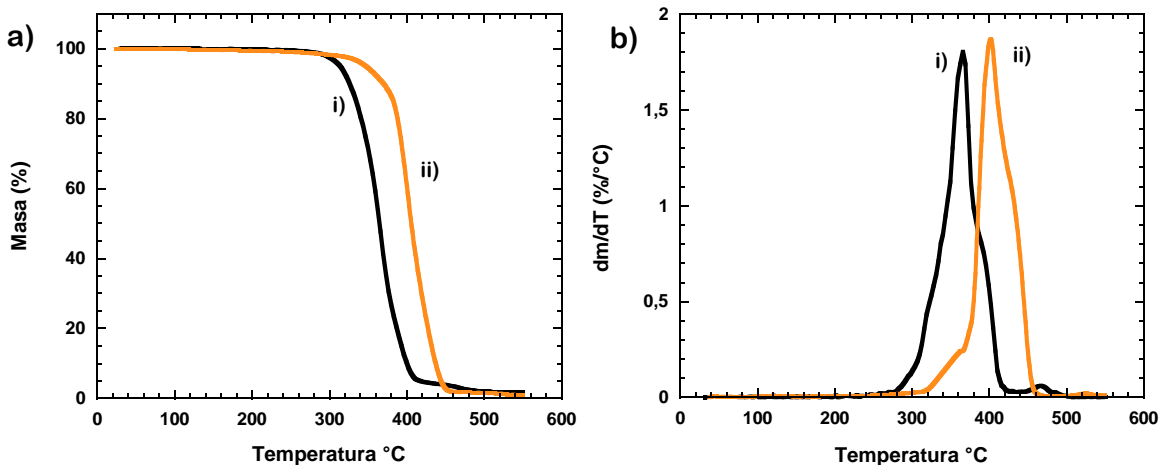
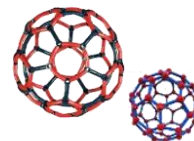
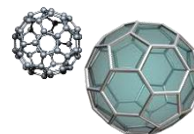


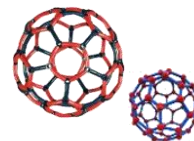
Figura 7.40 (a) Termograma que muestra la pérdida de masa para el poliacrílico i) Control, y las películas híbridas con adición de Al_2O_3 con ii) 1%g/g, iii) 2%g/g y iv) 3%g/g en función de la Temperatura. (b) La derivada dm/dT denota la tasa de cambio de masa como función de la temperatura

Los resultados muestran que la masa del poliacrílico Control y sus nanocompuestos (SiO_2 , TiO_2 , Fe_2O_3 y Al_2O_3) se mantiene constante hasta una temperatura de alrededor de 300°C. Esto es, los materiales sintetizados son térmicamente estables hasta 300°C en atmósfera de aire. Incrementando la temperatura se observa una pérdida súbita de la masa, lo cual indica el umbral de degradación de estos materiales (la dm/dT cambia de cero a un valor positivo). La degradación del material del poliacrílico Control ocurre entre 300°C y 400°C, en donde se observa que la tasa de pérdida de masa alcanza un máximo (esto es, dm/dT muestra un máximo), cuando la temperatura llega a 400°C la degradación del material, esto es, la pérdida de masa es de alrededor de 95%.

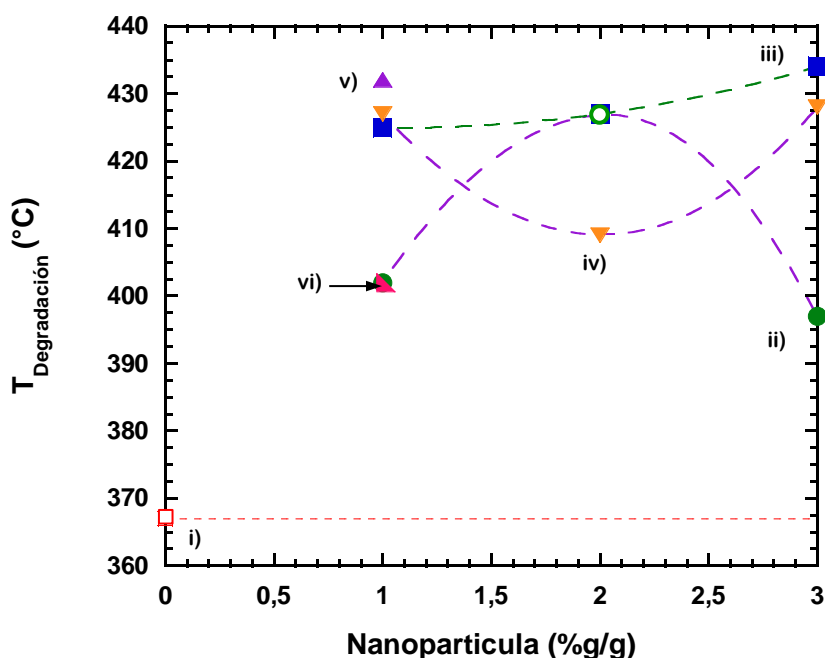
Así mismo, la degradación de los materiales con adición de nanopartículas SiO_2 , TiO_2 , Fe_2O_3 y Al_2O_3 ocurre entre 300°C y 460°C, igualmente observando que la relación dm/dT muestra un máximo.

Para el caso específico de Bentonita con 1%g/g, 2%g/g y 3%g/g la masa se mantiene constante hasta una temperatura de alrededor de 180°C. Esto es, los materiales sintetizados con adición de Bentonita son térmicamente estables hasta 180°C en atmósfera de aire. Una posible explicación es que la nanopartícula de bentonita cataliza la descomposición de la película poliacrílica a comparación de las demás nanopartículas. La degradación de los materiales con adición de Bentonita ocurre entre 180°C y 460°C, observando que la relación dm/dT muestra un máximo. La degradación es prácticamente completa a una temperatura de 500°C para todos los sistemas.





Las figuras 7.36-40 inciso (b) muestran las gráficas de dm/dT como función de la temperatura de cada una de las polimerizaciones realizadas. La tabla 7.10 muestra las temperaturas de degradación, las cuales se determinaron a partir de la posición del máximo (pico) de la dm/dT , de cada una de las polimerizaciones realizadas y la figura 7.41 muestra estos resultados, los cuales nos proporcionan información para generar un perfil del comportamiento de la temperatura de degradación debida a la incorporación de nanopartículas, es decir, el efecto de incorporar de 1 a 3%/g, esto para generar materiales con una mayor o menor T_{deg} que conlleven a una aplicación definida.



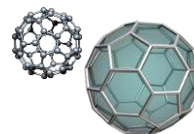
Nomenclatura	$T^{\circ}\text{C}$ dm/dT máx
Control	367
SiO ₂ 1%	402
SiO ₂ 2%	427
SiO ₂ 3%	397
TiO ₂ 1%	425
TiO ₂ 2%	427
TiO ₂ 3%	434
Bentonita 1%	427
Bentonita 2%	409
Bentonita 3%	428
Fe ₂ O ₃	432
Al ₂ O ₃	402

Figura 7.41 Gráfica que muestra la Temperatura de degradación a partir de la posición del máximo (pico) de la dm/dT . i) Control (\square), ii) SiO₂ (\bullet), iii) TiO₂ (\blacksquare), iv) Bentonita (\blacktriangledown), v) Fe₂O₃ (\blacktriangle) y vi) Al₂O₃ (\blacktriangleleft).

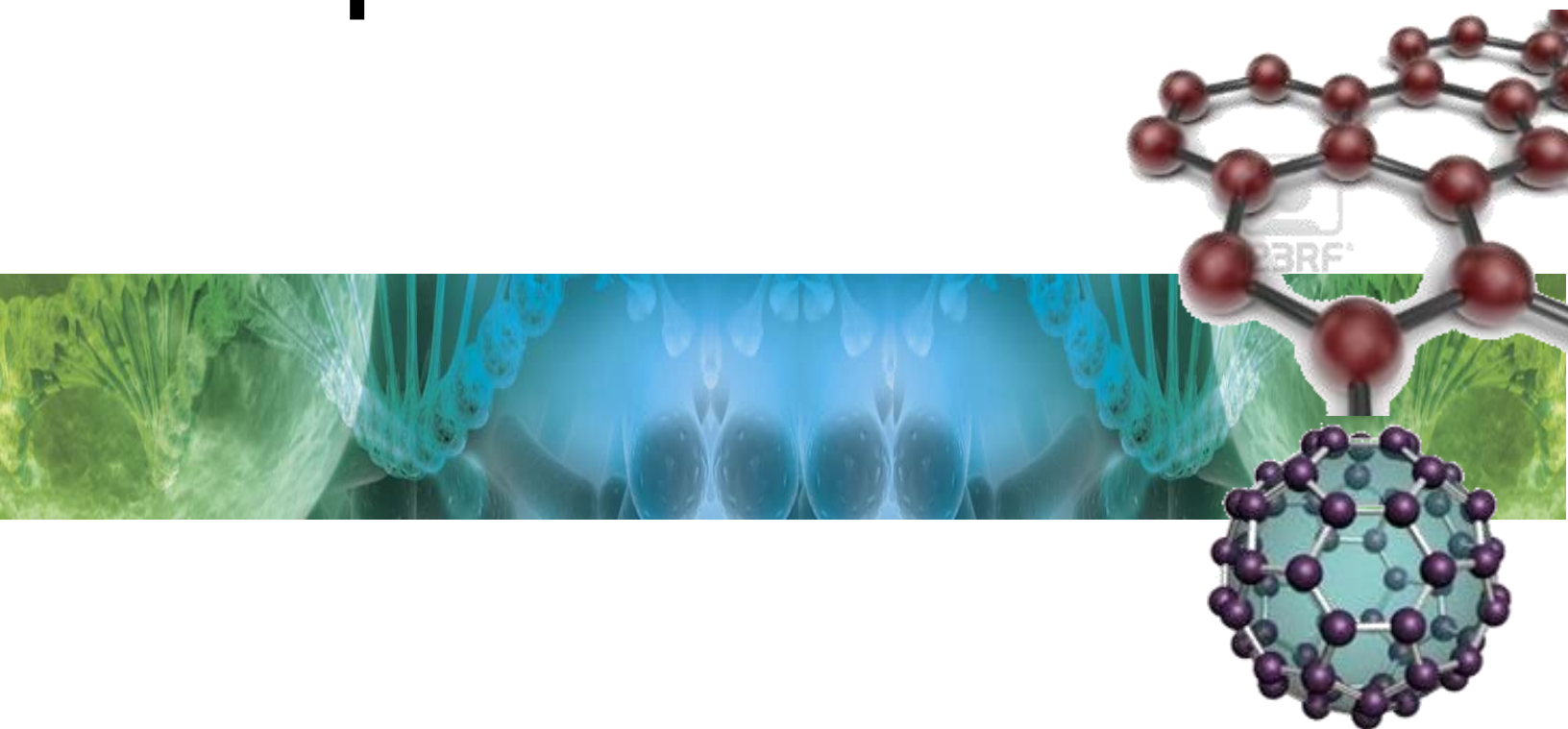
Tabla 7.10 Temperatura de degradación de los poliacrílicos sintetizados.

Los resultados muestran que el Poli(BuA/MMA/AA)-Control presenta una temperatura de degradación de 367°C. Por otro lado, los acrílicos nanoestructurados muestran temperaturas de degradación mayores a la Control, esto es inferido a que las nanopartículas imparten más estabilidad térmica al poliacrílico por su carácter inorgánico.

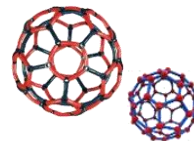
La importancia de ver aumentada la T_{deg} dentro de una aplicación de recubrimientos arquitectónicos es que un lugar habitado, donde se presente un caso de incendio y este lugar deba ser evacuado, se otorguen minutos o segundos para poder evacuar evitando la rápida propagación del incendio inferida por los recubrimientos nanoestructurados con este tipo de nanopartículas inorgánicas.



Capítulo 8



Conclusiones



En el presente estudio se ha demostrado la factibilidad de la polimerización en emulsión de poliacrílicos en presencia de nanopartículas de óxidos metálicos. Esto es, se realizó la polimerización de los monómeros BuA/MMA/AA, con incorporación de óxidos metálicos de SiO_2 , TiO_2 , Bentonita, Al_2O_3 y Fe_2O_3 . Se demostró además que es posible obtener emulsiones estables con concentración de nanopartículas en porcentajes de hasta 3 %g/g.

Más aún, en esta investigación se ha determinado la influencia del tipo y concentración de nanopartícula sobre propiedades clave como son: conversión monomérica, tamaño de partícula látex, conversión, cantidad de aglomerados, peso molecular, temperatura de degradación térmica y viscosidad.

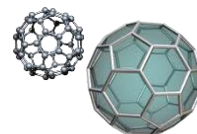
A la vista de los resultados obtenidos de dichos análisis se concluye lo siguiente:

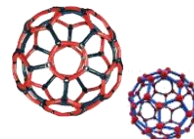
Es posible sintetizar recubrimiento poliacrílico con y sin incorporación de nanopartículas inorgánicas, vía radicales libres en polimerización en emulsión en proceso batch. Obteniéndose emulsiones estables. Esta estabilidad se observó hasta por un periodo de 6 meses sin detectarse sedimentación de las partículas de látex.

De acuerdo análisis de conversión y aglomerados se observó que la conversión del poliacrílico se ve afectada por la incorporación de las nanopartículas inorgánicas, es decir, la conversión disminuye conforme incrementa el porcentaje de nanopartículas. Así mismo, el porcentaje de aglomerados incrementan conforme aumenta la concentración de nanopartículas. Esto es debido como primer hipótesis a la escasez de tensoactivo, el cual no es capaz de emulsionar tanto las partículas de monómero y las nanopartículas, generando que la superficie de la nanopartícula y del monómero no se emulsione. Como segunda hipótesis al decremento en la conversión se debe que por el tamaño de las nanopartículas y a la concentración de las mismas impide que la difusión de radicales libres se encuentren en el medio de reacción, por lo que *“la nanopartícula incorporada funge como barrera de polimerización.”*

Los análisis de espectroscopia Infrarroja, FTIR, corroboran el proceso de polimerización en emulsión, realizados mediante los monitoreos por la presencia de las bandas de correlación características de los monómeros acrílicos y con adición de las nanopartículas, se muestra evidencia de la presencia de las partículas SiO_2 y Bentonita, debida a los enlaces Si-O y de los grupos Si-O-Si para bentonita. Cuyos grupos funcionales presentan un ligero desplazamiento, sugiriendo una posible interacción entre las nanopartículas inorgánicas y la matriz polimérica.

Para el caso de las nanopartículas Al_2O_3 , TiO_2 y Fe_2O_3 , no fue posible encontrar los grupos funcionales característicos (Al-O, Ti-O y Fe-O) debido a la resolución del equipo.



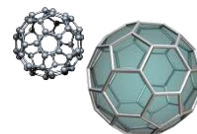


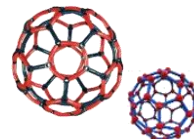
Los resultados del análisis de tamaño de partícula látex como función del tiempo de reacción química mostraron que la polimerización de poliacrílico control responde a lo reportado en la teoría Edwart-Smith-Harkins, donde el tamaño de partícula látex para el poliacrílico control aumenta conforme incrementa el tiempo de reacción. Caso contrario para los sistemas nanoestructurados. Así mismo, el tamaño de partícula de los látex finales con incorporación de óxidos inorgánicos disminuyen para todos los sistemas, la hipótesis que explica el fenómeno de decrecimiento de partícula de látex nanoestructurado respecto a la de control, es por la competencia de emulsionar las nanopartículas inorgánicas a diferentes porcentajes y del monómero presente en la reacción de polimerización.

El análisis reológico de viscosidad de las emulsiones de poliacrílico control y de los compuestos nanoestructurados, muestran una disminución a altas tasa de deformación, esto es, adelgazamiento de viscosidad (shear thinning). Esta disminución es asociada a dos factores al: 1) la amplia polidispersidad en el tamaño de partícula del látex final, que induce un incremento en espacio libre, reduciendo la interacción partícula - partícula.^[63] 2) la morfología cuasi esféricas de las nanopartículas adicionadas, tales como SiO_2 , normalmente hay interacciones partícula-partícula que se rompen bajo la aplicación de una cizalla para dar un comportamiento de tipo “shear thinning” (pseudoplástico). Sin embargo, partículas con morfología laminar alargadas para el caso de Bentonita la orientación aleatoria conduce a una barrera más alta para iniciar el flujo; un aumento de la viscosidad en cizallas bajas. Pero, bajo una cizalla, las partículas alargadas pueden orientarse entre sí en la dirección de flujo.^[63]

De las emulsiones sintetizadas es posible obtener películas (recubrimientos), del secado de las emulsiones poliacrílico control y con la incorporación de nanopartículas inorgánicas (Al_2O_3 , Fe_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 , Bentonita). Las películas nanoestructuradas con Al_2O_3 , SiO_2 y Bentonita exhiben transparencia óptica, característica principal para una matriz de poliacrílico. Esto debido al tamaño nanométrico de las nanopartículas. Para las películas nanoestructuradas con Fe_2O_3 y TiO_2 , estas afectan las propiedades ópticas en la matriz de poliacrílico, adoptando el color característico de la nanopartícula incorporada. Esto no necesariamente sugiere una mala dispersión de las nanopartículas en la matriz polimérica, si no al espesor de la película realizada de las emulsiones sintetizadas que es de 200-700 micras, espesor no utilizado en aplicaciones de recubrimientos arquitectónicos donde el espesor es menor a este.

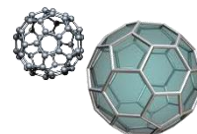
El análisis de peso molecular por viscosimetría intrínseca ($[\eta] = k \cdot \bar{M}_v^\alpha$) muestran que el peso molecular se ve afectado al incorporar las partículas en diferentes concentraciones, es decir,



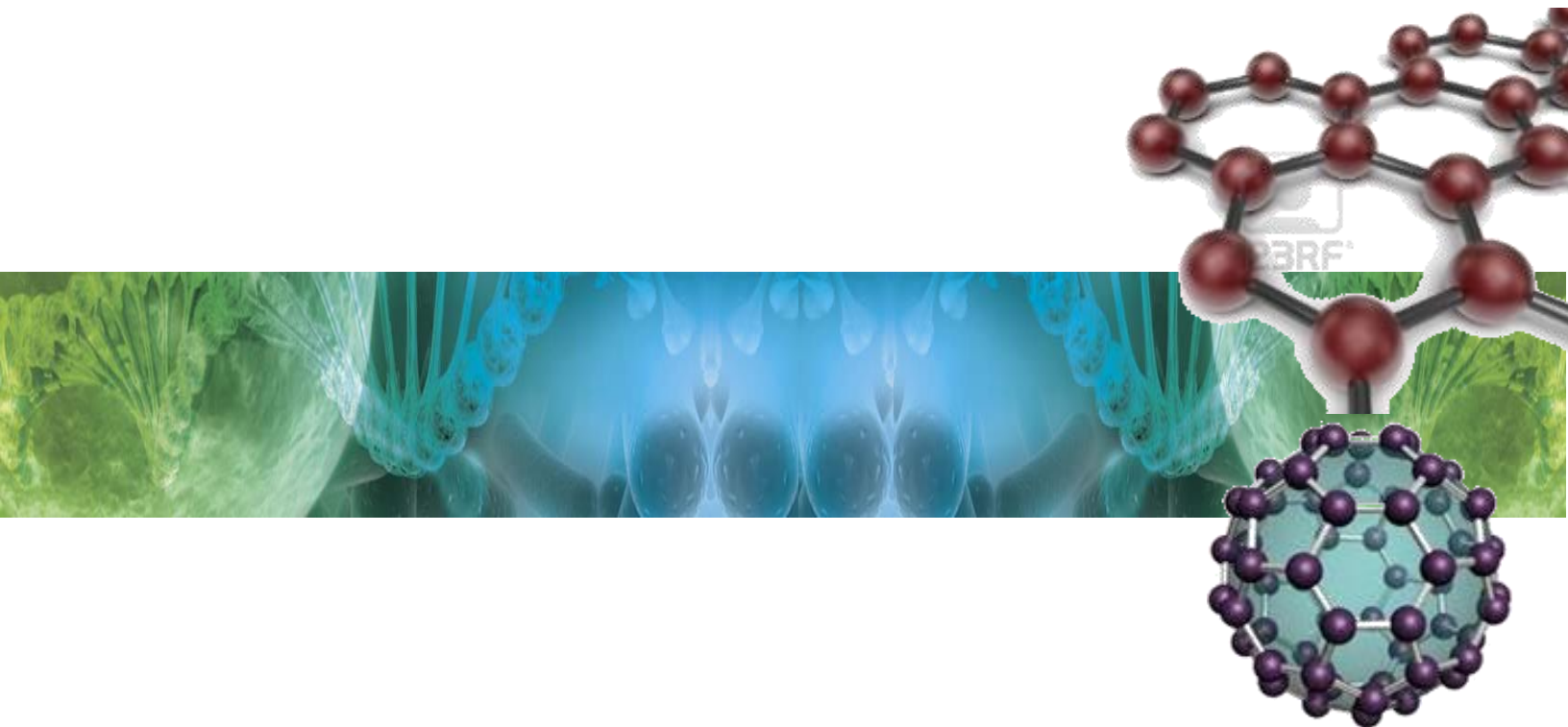


aumenta a comparación del poliacrílico control, donde la variación del peso molecular se debe a que la nanopartícula es un factor que influye en la facilidad con la cual las moléculas se deslizan, en este caso a través del capilar del viscosímetro tipo Ubbelohbe originando altos pesos moleculares respecto al poliacrílico control. Se encuentra reportado que el peso molecular de polímeros acrílicos utilizados en soluciones típicas de recubrimientos es mayor a 100,000 g/mol y el peso molecular de los látex sintetizados son capaces de formar películas de poliacrílico, para ser caracterizadas en propiedades físicas como se encuentra reportado en la tesis de maestría de **R. Castillo Pérez, "Correlación estructura-propiedades de recubrimientos nanoestructurados híbridos basados en látex poliacrílicos", agosto 2013.**

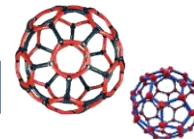
El análisis de degradación térmica de los látex poliacrílicos nanoestructurados mediante TGA muestran que las nanopartículas infieren mayor estabilidad térmica que la muestra control, debido al carácter inorgánico de las nanopartículas incorporadas. Los materiales sintetizados con adición de Bentonita son térmicamente estables hasta 180°C en atmósfera de aire. Una posible explicación es que la nanopartícula de bentonita cataliza la descomposición de la película poliacrílica en un medio oxidativo.



Perspectivas de Trabajo Futuro

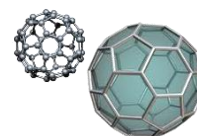


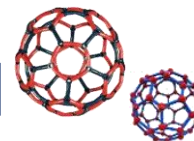
Referencias



Perspectivas de Trabajo Futuro

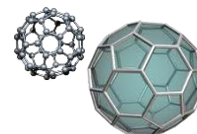
1. Estudiar la cinética de polimerización en emulsión bajo sistema Batch de los poliacrílicos sintetizados con y sin adición de nanopartículas, incrementando el porcentaje de tensoactivo y elucidar la hipótesis planteada en este trabajo de investigación sobre el efecto de la concentración de tensoactivo sobre las propiedades de conversión monomérica, así como la obtención de aglomerados.
2. Realizar resonancia magnética nuclear para obtener información química, y estructural del poliacrílico nanoestructurado. Así mismo las posibles interacciones intramoleculares e intermoleculares de las nanopartículas con la matriz polimérica.
3. Realizar microscopía electrónica de transmisión para determinar posibles morfologías resultantes de la polimerización en emulsión de compuestos híbridos reportada en la literatura.
4. Realizar difracción de rayos x en ángulo grande (WAXS) para determinar el peso molecular absoluto mediante los diagramas ZIMM.

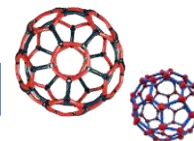




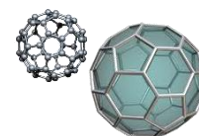
Referencias.

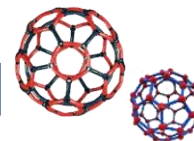
1. Poole Charles P., Owens Frank J., "Introducción a la nanotecnología", Editorial Reverté, 2007, Pág. 1-9, 75-78.
2. Raymond H. Fernando, "Nanocomposite and Nanostructured Coatings: Recent Advancements", Department of Chemistry and Biochemistry, California Polytechnic State University, American Chemical Society 2009, Chapter 1, Pág. 3-5.
3. Baghdachi Jamil, "Smart Coatings", Coatings Research Institute, Eastern Michigan University, 2009 American Chemical Society, Capitulo 1. Pág. 3-8.
4. Virtual Text. En línea: <http://plc.cwru.edu/tutorial/enhanced/main.htm>
5. Polymer physics, ULF W. GEDDE. Kluwer Academic Publishers
6. W. Billmeyer Fred, "Ciencia de los polímeros", Editorial Reverté, 2004, Pág. 259.
7. Stevens Malcolm P., "Polymer chemistry: An introduction, Oxford University Press, New York, 1990, Pág. 189-271.
8. Raimond B. Seymour, Introducción a la Química de Los Polímeros, Ed. Reverté, 2002, pag. 340]
9. Adolphs R.L. [et al], "Emulsion Polymerization", Waalwijk-The Netherlands 1997, D. C. Blackley, "Emulsion polymerization". Applied Science. London – England 1975.
10. Blackley. D. C. "Emulsion Polymerization". Applied Science 1975 (479-490).
11. www.textoscientificos.com/polimeros/polimerizacion-emulsion/ingredientes
12. Krzysztof Matyjaszewski, Thomas P. Davis, Handbook of Radical Polymerization, John Wiley & Sons, 2003, Pág. 308-309.
13. Rosen MJ (September 2010). Surfactants and Interfacial Phenomena (3rd ed.). Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons. p. 1.
14. Lovell Peter A., El-Aasser Mohamed S., "Emulsion polymerization and Emulsion polymers". Wiley Ed. England 1997.
15. www.chem2all.blogspot.mx/2009/02/surfactants.html
16. www.pslc.ws/spanish/emulsion.htm
17. www.textoscientificos.com/polimeros/polimerizacion-emulsion/iniciadores
18. Stoye Dieter, Freitag Werner, "Paints, Coatings and Solvents", Wiley-VCH, Segunda edición completamente revisada 1998, Pág. 1-37.
19. Calvo Carbonell Jordi, "Pinturas y Recubrimientos. Introducción a su tecnología", Ediciones Díaz de Santos, 2009, Pág. 3.
20. L. S. Luskin & and R. J. Myers, "Acrylic Ester Polymers" in EPST 1st ed, Rohm and Haas Co, Vol. 1. Pág. 96-101.
21. Giudice C. A. & Pereyra A. M., "Protección de materiales: 1. Pinturas y recubrimientos", Pág. 39-44. En línea en: www.frlp.utn.edu.ar/materias/protecmat/pinturas.pdf.
22. W. Moss R, "Paint in America: The color of historic buildings, John Wiley and Sons, Inc., 1994. Pág. 244.
23. Schweigger E., "Manual de pinturas y recubrimientos plásticos", Ediciones Díaz de Santos, España, 2005. Pág. 51-52.
24. Albela José M., "Laminas delgadas y recubrimientos: Preparación, propiedades y aplicaciones", Consejo superior de investigaciones científicas (CSIC), 2006, Pág. 28.



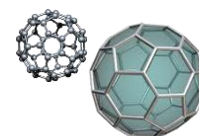


25. Kreiger Stephan, Cabrera Ivan, Ratering M., Fichtner T. & Farwaha Rajeev, Colloidal Silica-Latex Polymer Nanocomposites for High Performance Coatings, Reimpresión Agosto 2008 de Coatings Tech. Vol. 5. Pág. 1-4. En línea en: <http://www.entrepreneur.com/tradejournals/article/191325773.html>
26. Valter Castelvetro & Cinzia De Vita, Nanostructured hybrid materials from aqueous polymer dispersions, *Advances in Colloid and Interface Science* (2004).Vol. 1088-109.Pág. 167-185. En línea en: <http://www.sciencedirect.com>
27. Nanoparticles, *Technology White Papers* nr. 3 , Paul Holister, Jan-Willem Weener, Cristina Román Vas, Tim Harper, Release Date: October 2003 , Published by Científica.
28. Professor Marc Van Parys, Nanoparticles in coatings, 5th European Coatings Congress, 2009, Ghents, Belgium.
29. Damien M. Marquis, Éric Guillaume* and Carine Chivas-Joly, *Properties of Nanofillers in Polymer, Nanocomposites and Polymers with Analytical Methods*, Volume 3, 2013.
30. A.M. van Herk, *Historical overview of (Mini) emulsion Polymerizations and Preparation of Hybrid Latex Particles*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2010, Pág. 2-9.
31. Elodie Bourgeat-Lami and Muriel Lansalot, *Organic/Inorganic Composite Latexes: The Marriage of Emulsion Polymerization and Inorganic Chemistry*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2010, Pág. 56-58.
32. Christopher D. Anderson, Eric S. Daniels, *Emulsion Polymerization And Latex Applications*, iSmithers Rapra Publishing, 2003, Pág. 8.
33. Faai Zhang, Yunpu Wang & Chunpeng Chai, *Preparation of styrene-acrylic emulsion by using nano-SiO₂ as seeds*, *Polymer International*, 2004 Society of Chemical Industry.
34. Mingna Xiong, Limin Wu, Shuxue Zhou & Bo You, *Preparation and characterization of acrylic latex/nano-SiO₂ composites*, *Polymer International*, 2002 Society of Chemical Industry.
35. Zeng, Z.; Yu, J.; Guo, Z. *J Polym Sci Part A: Polym Chem* 2005, 43, 2826.
36. Xinjian Cheng, Min chen, Shuxue Zhou, Limin Wu, *Preparation of SiO₂/PMMA Composite Particles Via Conventional Emulsion Polymerization*, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, Vol. 44, 3807–3816 (2006).
37. Qu, A.; Wen, X.; Pi, P.; Cheng, J.; Yang, Z. *J. Colloid Interface Sci.* 2008, 317, 62–69.
38. Hernández Vargas M. L., BS Thesis in Chemical Engineering: Polyacrylic nanocomposites. Investigation of the synthesis and physical properties, 2011, UAEM, MEXICO]
39. Hernández Vargas M. L., *Nanocomposite coatings incorporating nanosilica particles into polyacrylics*, *Polymer Chemistry Proceedings 2011*, American Chemical Society.
40. Dong-Guk Yu, Jeong Ho An, *Preparation and Characterization of Titanium Dioxide Core/Polymer Shell Hybrid Composite Particles Prepared by Emulsion Polymerization*, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 92, 2970–2975 (2004).
41. Jianmin Zhang, Jungang Gao, Xiuguo Sun, Zheng Peng, and Jianzhi Diao, *Preparation and Characterization of TiO₂/Poly(St-co-MAA) Core/Shell Composite Particles*, *Iranian Polymer Journal* 16 (1), 2007, 39-46.
42. Marco Zanetti, Sergei Lomakina, Giovanni Camino, *Polymer layered silicate nanocomposites*, *Macromol. Mater. Eng.* 279, 1–9 (2000).
43. C. Zilg, R. Tomann, R. Mußhaupt, J. Finter, *Adv. Mater.* 11, 49 (1999).
44. Xin Tong, Haichao Zhao, Tao Tang, Zhiliu Feng, Baotong Huang, *Preparation and Characterization of Poly(ethyl acrylate)/Bentonite Nanocomposites by In Situ Emulsion Polymerization*, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, Vol. 40, 1706–1711 (2002).

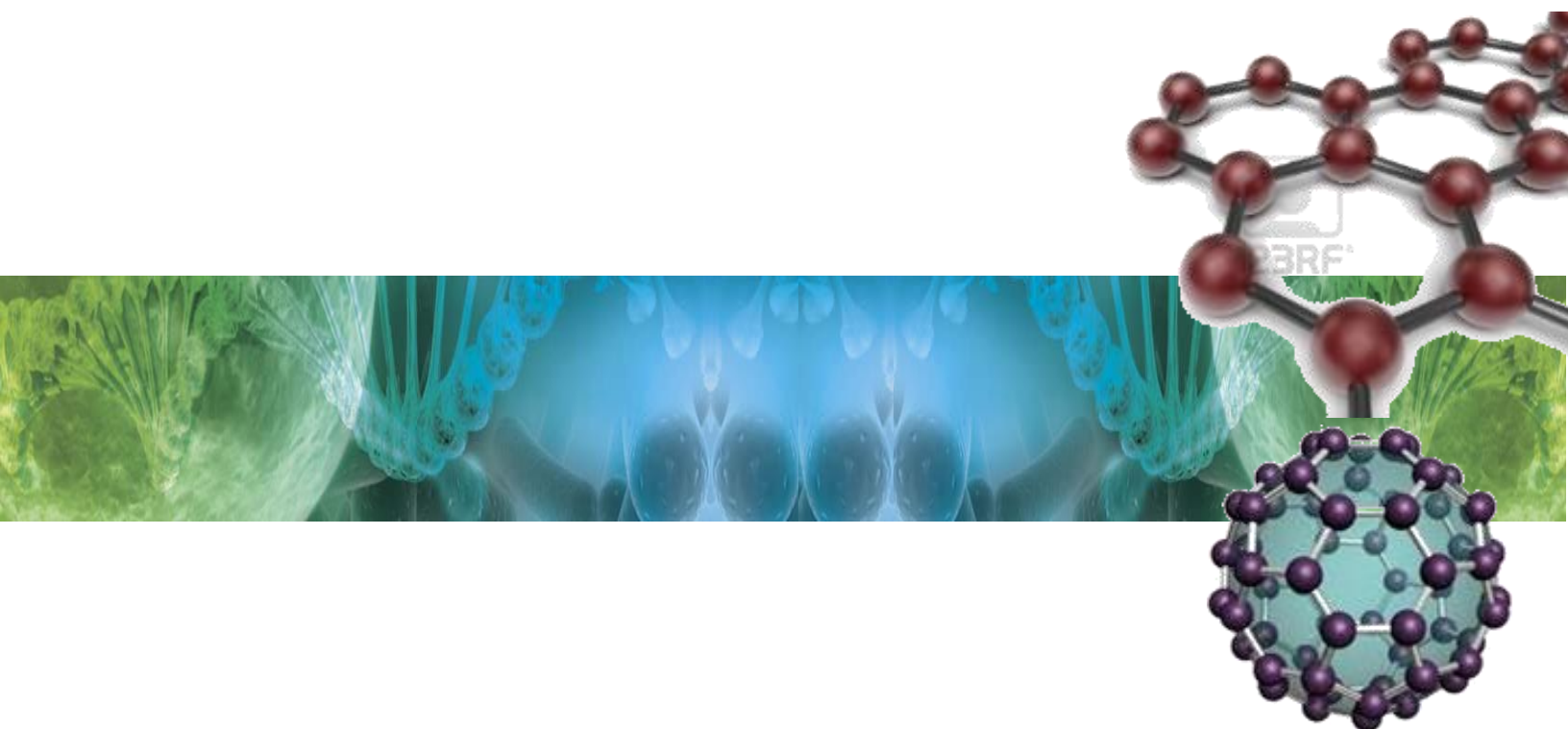




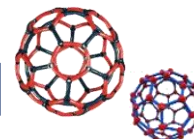
45. O. Yilmaz, C.N. Cheaburu, D. Durraccio, G. Gulumser, C. Vasile, Preparation of stable acrylate/montmorillonite nanocomposite latex via in situ batch emulsion polymerization: Effect of clay types, *Applied Clay Science* 49 (2010) 288–297.
46. Shek, C. H., Lai, J. K. L., Gu, T. S., & Lin, G. M. (1997), Transformation evolution and infrared absorption spectra of amorphous and crystalline nano- Al_2O_3 powder, *Nanostructured Materials*, 8(5), 605–610.
47. Hui Liu, Hongqi Ye, Tianquan Lin, Tao Zhou, Synthesis and characterization of PMMA/ Al_2O_3 composite particles by in situ emulsion polymerization, *Particuology* 6 (2008) 207–213.
48. Jeffrey Jordana, Karl I. Jacobb, Rina Tannenbaumc, Experimental trends in polymer nanocomposites a review, *Materials Science and Engineering A* 393 (2005) 1–11.
49. Skoog, Douglas A; Holler, F. James; Nieman, Timothy A. *Principios de Análisis Instrumental*. Editorial Mc. Graw Hill. Quinta Edición.
50. McMurry J., “*Química Orgánica*”, Cengage Learning Editores, 7ª. Edición, 2008, Capítulo 12. Pág. 423-425.
51. Bower D. *An introduction to polymer physics*. Cambridge University Press. USA, 2002. Chapter 2.
52. Billmeyer Fred W., *Ciencia de los polímeros*, Editorial Reverté, 2004. Pág. 85.
53. Antón Fos G. M., García Doménech R., Moreno Frigols J. L., *Introducción a la Fisicoquímica*, 2a ed. 2011. Capítulo 14, Pág. 319-320.
54. Barnes H.A., Hutton J. F. *An introduction to Rheology*. Elsevier. 1993. Capítulo 1. Pág. 1-10.
55. rua.ua.es/dspace/bitstream/10045/3623/1/tema2RUA.pdf.
56. Alfonso R. Gennaro, *Remington Farmacia/ Remington The Science and Practice of Pharmacy*, Volumen 1, Ed. Médica Panamericana, 2003, pág. 345.
57. www.colloidal-dynamics.com
58. www.particlesciences.com
59. A guidebook to particle size analysis, www.horiba.com/us/particle.
60. asignatura.us.es/amatodon
61. Socrates George, *Infrared and Raman –characteristic Group frequencies: Tables and Charts*, Jonh Wiley & Sons, Inc, 3rd Edition, 2001, Pag. 12-34.
62. Feng Lin, *Preparation and Characterization of Polymer TiO_2 Nanocomposites via In-situ Polymerization*, Waterloo, Ontario, Canada, 2006.
63. Marvel Instrument, *Optimizing rheology to Increase Dispersion, Colloidal and Emulsion Stability*,
64. Palacios J., Valverde C., “Microwave initiated emulsion polymerization of Styrene: Reaction conditions”, *New polymeric materials*, Vol. 5, No. 1, pp. 93-101 (1996).
65. Abboud et. al., 1997 y Caris et. al., 1989.
66. Mahdavian Ali Reza, *Preparation of poly(styrene-methyl methacrylate)/ SiO_2 composite nanoparticles via emulsion polymerization. An investigation into the compatibilization*.
67. Varshney Swati, *Synthesis, characterization and surface properties of Fe_2O_3 decorated ferromagnetic polypyrrole nanocomposites*, *Journal of Alloys and Compounds* 538 (2012) 107–114.
68. P. C. Painter y M. M. Coleman, *Fundamentals of polymer science*, Technomic Publishing Company, Inc., 1997, pp 237-330
69. *Polymer Handbook*, J. Brandrup, E. H. Immergut, E. A. Grulke, 4th. Edition, Editors Wiley-Interscience. Pág. V-89.



Artículos



Congresos Internacionales



Artículos en Memoria de Congresos

1. ML Hernandez-Vargas, A Romo-Uribe, "Synthesis of hybrid nanostructured coatings from metallic oxide nanoparticles via emulsion polymerization", *Polymeric Materials: Science & Engineering* 108, 77-78 (2013).

Trabajos presentados en Congresos

1. "Synthesis of hybrid nanostructured coatings from metallic oxide nanoparticles via emulsion polymerization", M L Hernandez-Vargas and A Romo-Uribe, ACS 245th National Meeting, Division of Polymeric Materials: Science and Engineering, New Orleans, Louisiana, USA. April 7-11, 2013.

Synthesis of Hybrid Nanostructured Coatings from Metallic Oxide Nanoparticles via Emulsion Polymerization

Mireya L. Hernandez-Vargas^{1,2} and Angel Romo-Uribe¹

¹Laboratorio de Nanopolímeros y Coloides, Instituto de Ciencias Físicas, Universidad Nacional Autónoma de México, Av. Universidad s/n, Cuernavaca, Mor. 62210 MEXICO, aromo-uribe@fis.unam.mx

²Posgrado en Ingeniería, Universidad Nacional Autónoma de México, México D. F. 04810 MEXICO

INTRODUCTION

The synthesis of inorganic/organic nanocomposite systems, better known as hybrid materials, represents a new class of polymeric materials, which combine the properties of the inorganic particles, such as barrier properties, optical, catalytic, conductive properties, among others, with flexibility and transparency of the organic polymer matrix, being easily processable. There are different types of nanoparticles, for instance, silica nanospheres, nanoclays, carbon nanotubes, metallic nanoparticles, and hybrid organic-inorganic nanoparticles like polyhedral oligo silsesquioxane (POSS), among others. There are also common methods to produce polymer nanocomposites: melt compounding, in-situ polymerization and mixing in solution and then casting. In this work we have investigated the synthesis conditions to incorporate inorganic nanoparticles of SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃ and TiO₂ into polyacrylic latex (utilized in commercial coatings), via emulsion polymerization. Furthermore, we have also studied the effect of concentration of nanoparticles on the stability of the emulsion, the monomer conversion, formation of agglomerates and molecular weight.

EXPERIMENTAL

Reagents. Fumed SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃ and TiO₂ nanoparticles, and HCl 36.5-38% were purchased from the Aldrich Chemical Co. Monomers methyl methacrylate, acrylic acid and butyl acrylate also purchased from Aldrich. The monomers were purified, whereas the other reagents were used without further purification.

Instrumentation. Optical microscope Stereomaster II and an in-house built device were used for contact angle measurements. Rheometer Bohlin CVO (Marvel Instruments) was used to measure the emulsion viscosity. LINKAM TST 350 Tensile Testing System was used to determine the mechanical properties of as-cast films.

Chemical synthesis. A typical synthesis procedure is described: Nano SiO₂ was dispersed in distilled water. A mixture of butyl acrylate 2.18 M, methyl methacrylate 2.13 M, acrylic acid 0.1 M, ionic emulsifier and ammonium persulfate (PSA) were added into the flask to carry out the polymerization in aqueous medium. The SiO₂ was added before initiating the polymerization (see Table 1). The reaction was allowed under reflux conditions at 80-85°C for 3.5 h. The resultant SiO₂-acrylic latex was filtered to remove unreacted material.

RESULTS AND DISCUSSION

The size of the nanoparticles utilized ranged from 8 nm for SiO₂ to ca. 150 nm for TiO₂. Figure 2 shows TEM images of Al₂O₃ and TiO₂ nanoparticles. The results showed that stable nanostructured latexes were successfully synthesized at different concentration of nanoparticles, up to 4 %g/g for SiO₂ and 2 % g/g for TiO₂. Moreover, coatings produced from the nanostructured latex were optically clear suggesting good dispersion in emulsions incorporating SiO₂ y Al₂O₃, as shown in Figure 3. However, some emulsions took the characteristic color of the nanoparticles incorporated such as TiO₂ (white), and Fe₂O₃ (purple). The results also showed that agglomerates, monomer conversion and heat stability are related to the increased concentration of these nanoparticles.

Figure 1. Synthesis of SiO₂ - latex nanocomposite via emulsion polymerization

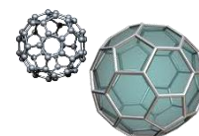
Figure 2. Transmission electron microscopy (TEM) images of Al₂O₃ and TiO₂ nanoparticles. Sizes are about 20 nm and 150 nm, respectively.

Figure 3. Photographs of acrylic nanocomposite films: (a) neat polyacrylic coating, (b) acrylic coating with 1 wt% SiO₂, and (c) acrylic coating with 1 wt% Al₂O₃.

Shear rate (s ⁻¹)	Viscosity η (Pa s)
10 ⁻²	10 ^{1.5}
10 ⁻¹	10 ^{1.0}
10 ⁰	10 ^{0.5}
10 ¹	10 ^{0.0}
10 ²	10 ^{-0.5}
10 ³	10 ^{-1.0}
10 ⁴	10 ^{-1.5}
10 ⁵	10 ^{-2.0}

Figure 4. Shear viscosity at room temperature of acrylic nanocomposite latex with 3 wt% SiO₂.

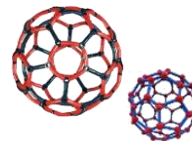
Polymeric Materials: Science & Engineering 2013, 105, 77



Apéndices



A-G



APÉNDICE

A

Determinación de Conversión Monomérica.

Como ya se mencionó, en el proceso de polimerización no todo el monómero reacciona para formar polímero ya que, por acoplamiento de cadena o por impurezas, siempre queda algo de monómero libre. Se denomina **factor de conversión** a la cantidad de monómero que se convierte en polímero y se expresa en porcentaje. El factor de conversión es fundamental para el desarrollo de las propiedades del material.

Para cada sistema de polimerización, el porcentaje de conversión monomérica, x , como una función de tiempo fue calculado de acuerdo a las siguientes ecuaciones.

$$X = \frac{[M_s - M_q - (F_c * M_h)] * 100}{F_m M_h} \quad (1)$$

Donde:

$$M_h = M(\text{Dish} + \text{Wet Polymer}) - M(\text{Dish})$$

$$M_s = M(\text{Dish} + \text{Dry Polymer}) - M(\text{Dish})$$

En esta fórmula, M_h es el peso de la muestra líquida, M_s es el peso de la muestra seca, M_q es el peso del inhibidor, F_m es la fracción peso del monómero en la formulación inicial, F_c la fracción peso de los compuestos no volátiles en la formulación inicial.

Las fracciones F_c y F_m se calculan con las siguientes ecuaciones:

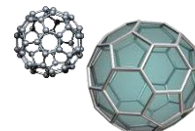
$$F_c = \frac{[M_{\text{Tensoactivo}} + M_{\text{Semilla}} + M_{\text{Iniciador}}]}{M_{\text{Total}}} \quad (2)$$

$$F_m = \frac{[M_{\text{Monomero}}]}{M_{\text{Total}}} \quad (3)$$

$$M_{\text{Total}} = M_{\text{Agua}} + M_{\text{Semilla}} + M_{\text{Iniciador}} + M_{\text{Monómero}} + M_{\text{Tensoactivo}} \quad (4)$$

Cabe destacar que el sistema de ecuaciones tomadas para calcular la Conversión monomérica se toman de las referencias [40] y [64].

Los resultados se muestran a continuación. Para cada sistema de polimerización en emulsión por radicales libres en las concentraciones de 1, 2 y 3%g/g el porcentaje de conversión se observa en la siguiente gráfica.



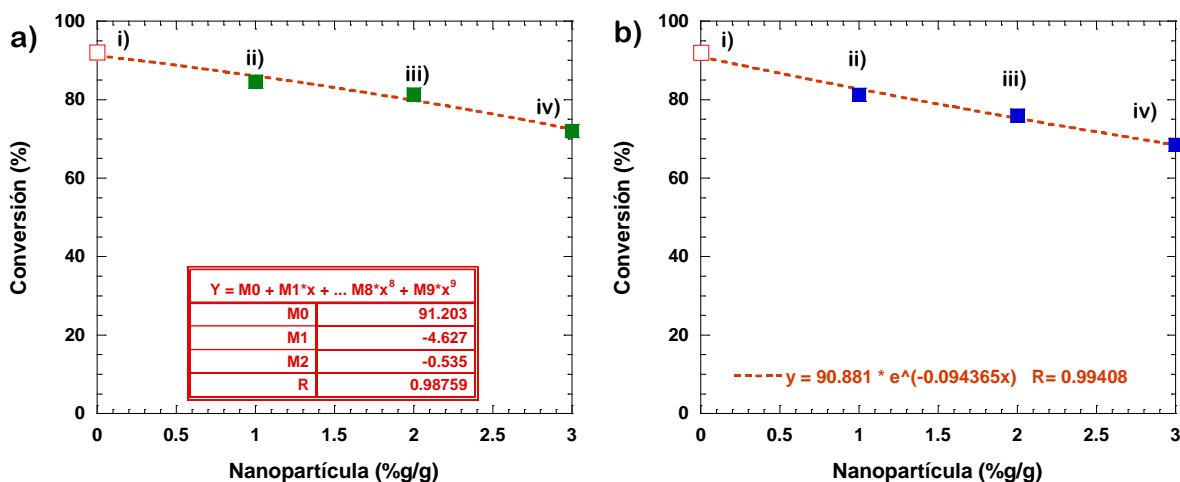
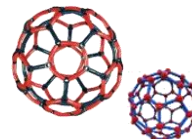


Figura 1a. Efecto del nivel de nanopartícula sobre la polimerización, que denota el porcentaje de conversión monomérica para i) Control (□) y las nanopartículas a) SiO₂ (■), b) TiO₂ (■) en las concentraciones de ii) 1%g/g, iii) 2%g/g y iv) 3%g/g.

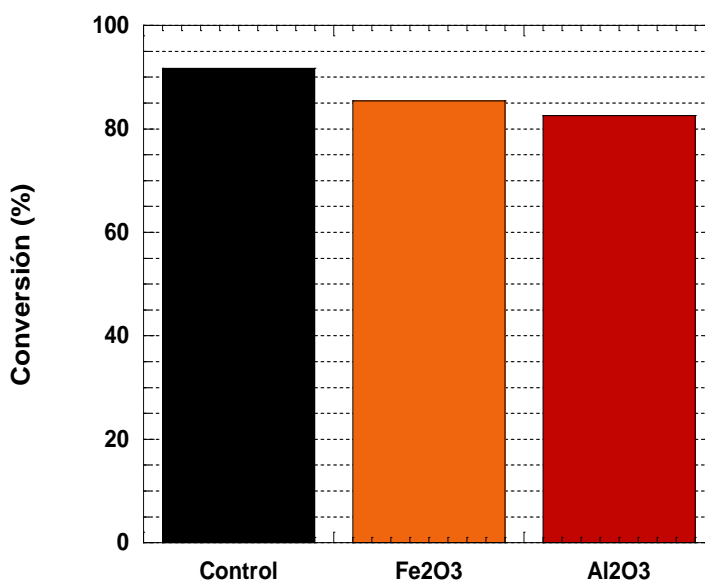
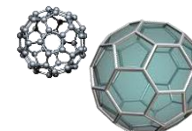
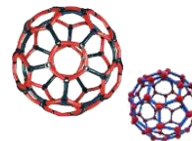


Figura 2a. Efecto del nivel de nanopartícula sobre la polimerización, que denota el porcentaje de conversión monomérica para i) Control y las nanopartículas Fe₂O₃ y Al₂O₃ en las concentraciones de 1%g/g.

Para el caso exclusivo del sistema de incorporación **de Bentonita a 1%g/g, 2%g/g y 3%g/g** mediante el uso de ecuaciones anteriormente descrito no se puede obtener el porcentaje de conversión monomérica, debido a que el carácter hifrofílico de la nanopartícula absorbe el medio acuoso de reacción originando valores de conversión negativos.





APÉNDICE

B

Determinación de Aglomerados.

Se define como aglomerados a las finas partículas de polímero no emulsionado de tamaño apenas palpable y visible en seco. Son generados en el proceso de polimerización y generalmente filtrados.

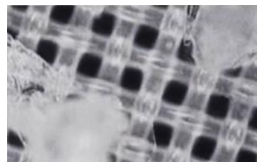


Figura 1b. Aglomerado de 100 a 150 μm sobre un tamiz de nylon. ^[23]

Así mismo los aglomerados son las masas de polímero solido no emulsionado de cualquier tamaño macroscópico. Son generalmente resultado por secado de la dispersión. Se encuentran asentados en el fondo del recipiente. Son de fácil separación por medio de una rápida filtración de la dispersión. Consideramos el contenido de aglomerados (grumos) en una dispersión, como sólidos indeseados que no forman parte activa en el desempeño de la función prevista del polímero (látex). El procedimiento más simple es el de filtrar la dispersión y determinar (evaporando el agua) gravimétricamente el contenido residual. ^[23] A continuación se detalla el proceso mediante el siguiente esquema.

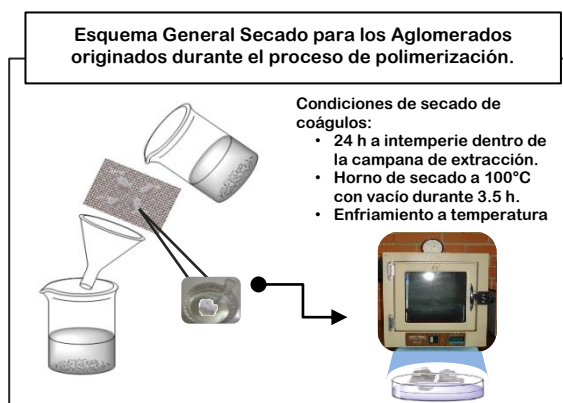
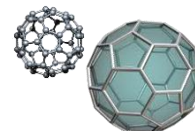
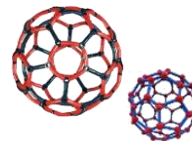


Figura 2b. Esquema que muestra el proceso y condiciones de secado para los aglomerados obtenidos en la polimerización.

Para determinar el contenido de aglomerados se calcula:

$$\text{Contenido de aglomerados en \%} = \frac{\text{Peso del filtrado seco} - \text{Peso del filtrado no seco}}{\text{Peso de la dispersión}} \times 100$$





A continuación se muestra el porcentaje de aglomerados para cada sistema de polimerización.

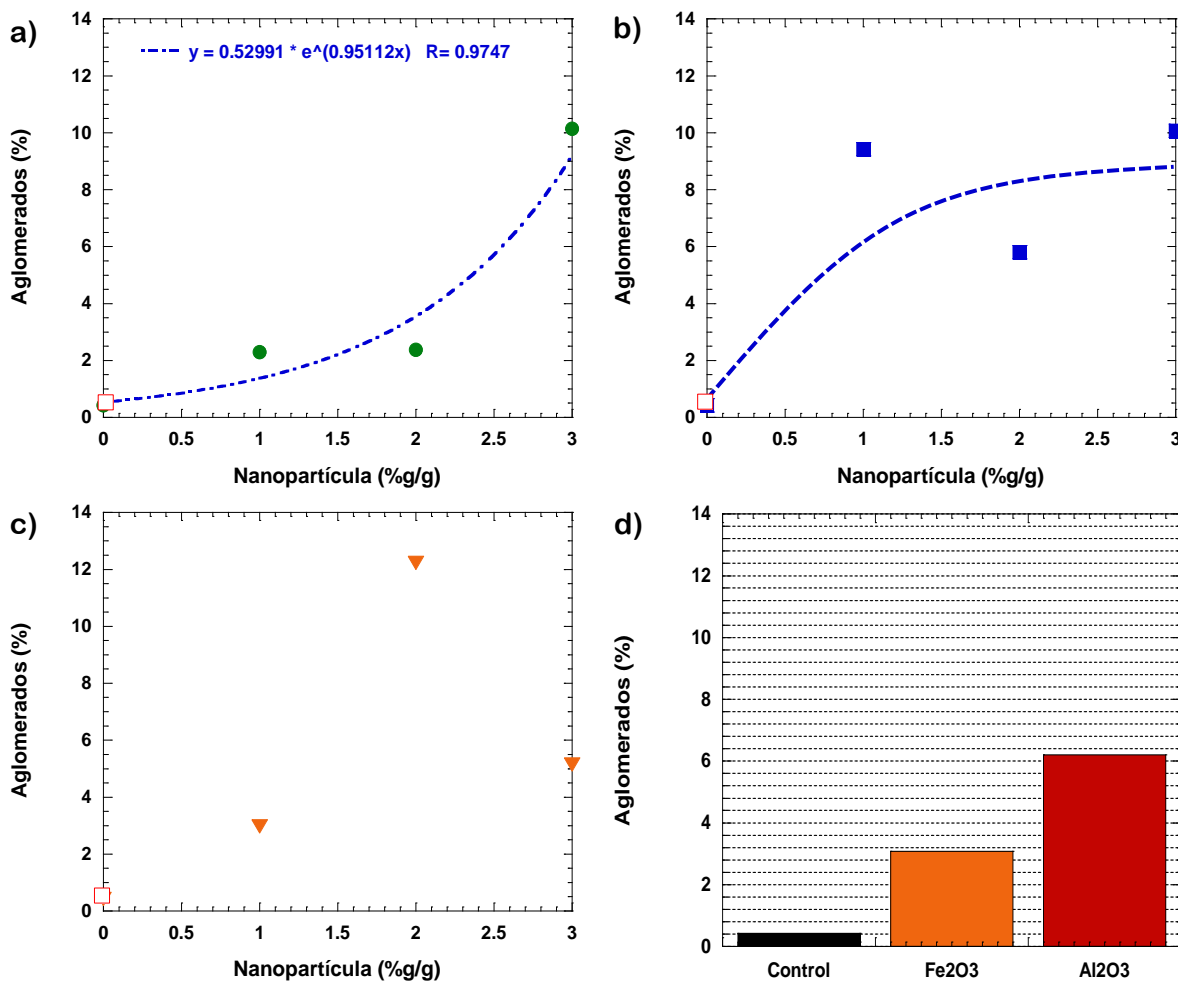
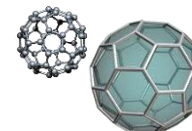
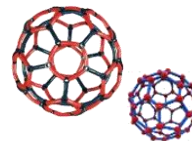


Figura 3b. Efecto del nivel de nanopartícula sobre la polimerización, que denota el porcentaje de aglomerados para el poliacrílico control (□), y los nanocompuestos de a) SiO₂ (●), b) TiO₂ (■), c) Bentonita (▼), en las concentraciones de ii) 1%g/g, iii) 2%g/g y iv) 3%g/g; d) las nanocompuestos de Fe₂O₃ y Al₂O₃ en las concentraciones de 1%g/g.





APÉNDICE

C

Análisis de Espectroscopia Infrarroja (FTIR).

Monitoreo durante el Proceso de Polimerización.

Los espectros de infrarrojo fueron obtenidos mediante el equipo de espectroscopia Thermo Scientific Nicolet iS10 figura 1c. Los látex poliacrílicos sintetizados se monitoreados (líquido) y la película delgada, se colocaron en el cristal de HATR y con la prensa se ejerció una presión hacia el cristal para garantizar un buen contacto entre la muestra y el cristal (solamente para el caso de las películas, para los líquidos se colocaron 2 ó 3 gotas de cada monitoreo), y así proceder a obtener el espectro de infrarrojo. Todos los espectros FTIR fueron obtenidos a 16 barridos a una resolución de 4 cm^{-1} y en un intervalo de longitud de onda (ν) de 600 a $4,000\text{ cm}^{-1}$.



Figura 1c. Equipo Thermo Scientific Nicolet iS10 configurado con una prensa de alta presión para obtener un mayor contacto entre la muestra y el cristal HATR de diamante

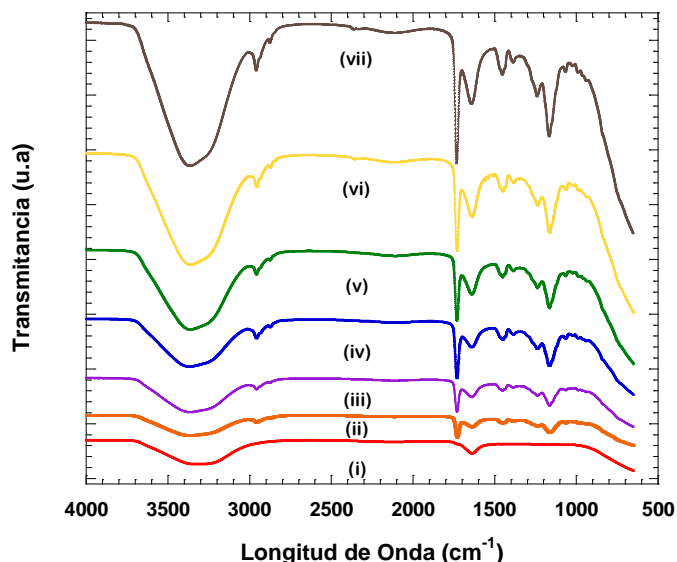
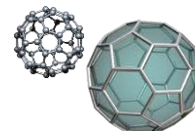


Figura 2c. Espectros de infrarrojo de las polimerizaciones realizadas. Látex control monitoreado durante el proceso de polimerización i) Fin Semilleo (15 min.), ii) 30 min, iii) 60 min, iv) 90 min, v) 120 min, vi) 150 min y vii) 180 min.



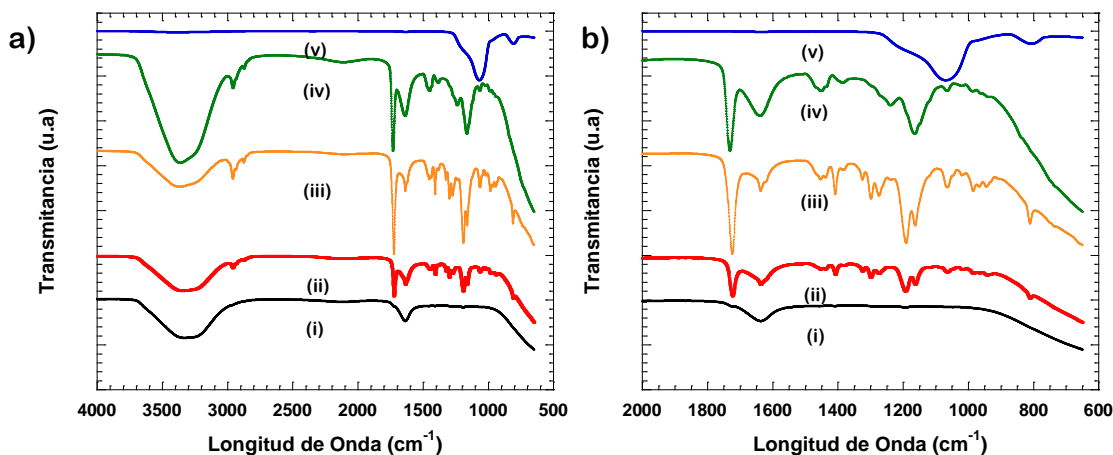
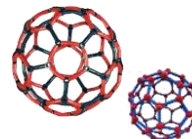


Figura 3c. Espectros de infrarrojo de las polymerizaciones realizadas. a) Látex con adición de SiO_2 1%g/g monitoreado durante el proceso de polymerización i) Fin Semilleo, ii) 30 min, iii) 60 min, iv) 90 min y v) SiO_2 puro. b) Acercamiento a la banda característica de SiO_2 .

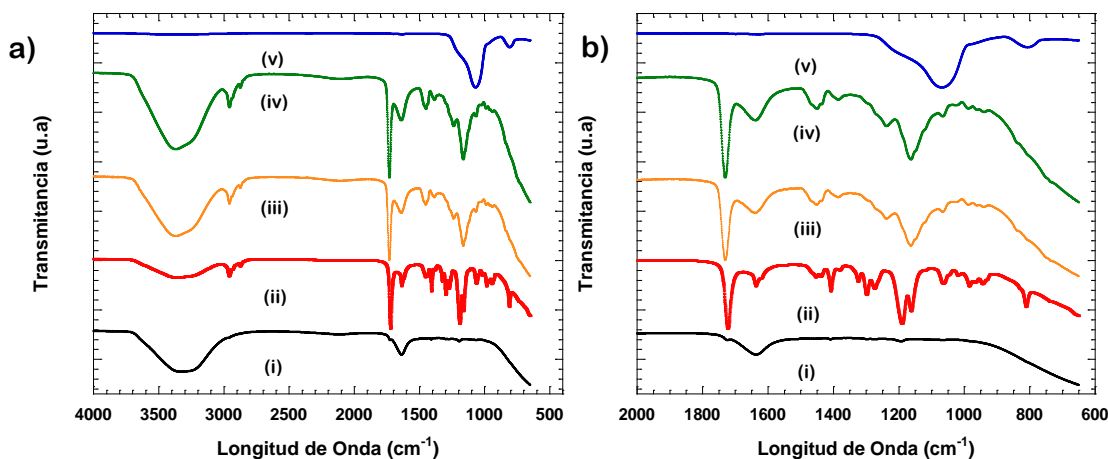


Figura 4c. Espectros de infrarrojo de las polymerizaciones realizadas. a) Látex con adición de SiO_2 2%g/g monitoreado durante el proceso de polymerización i) Fin Semilleo, ii) 30 min, iii) 60 min, iv) 90 min y v) SiO_2 puro. b) Acercamiento a la banda característica de SiO_2 .

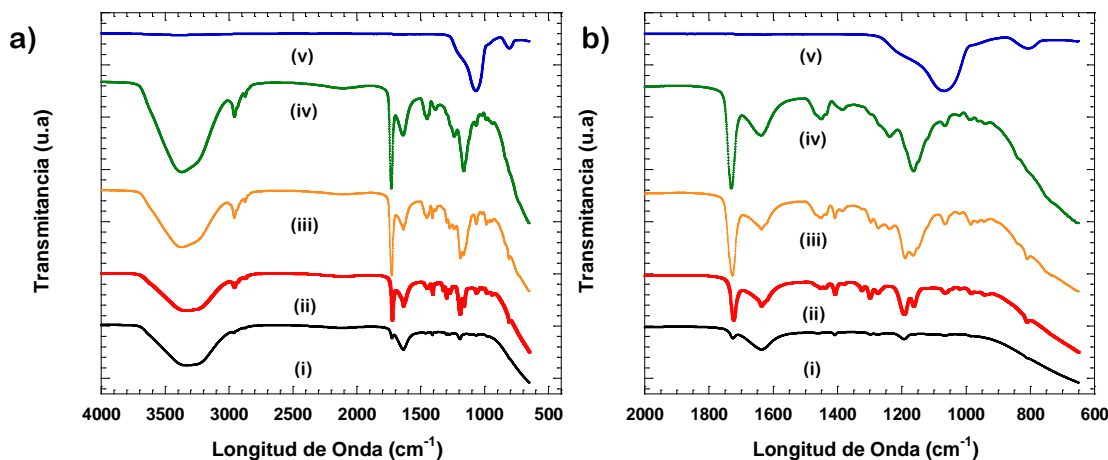
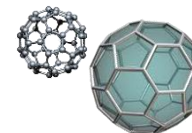


Figura 5c. Espectros de infrarrojo de las polymerizaciones realizadas. a) Látex con adición de SiO_2 3%g/g monitoreado durante el proceso de polymerización i) Fin Semilleo, ii) 30 min, iii) 60 min, iv) 90 min y v) SiO_2 puro. b) Acercamiento a la banda característica de SiO_2 .



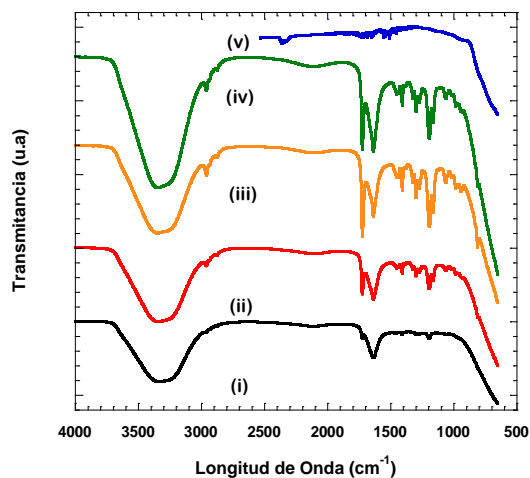
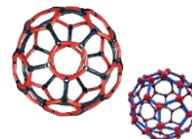


Figura 6c. Espectros de infrarrojo de las polymerizaciones realizadas. Látex con adición de TiO_2 1%g/g monitoreado durante el proceso de polymerización i) Fin Semilleo, ii) 30 min, iii) 60 min, iv) 90 min y v) TiO_2 puro.

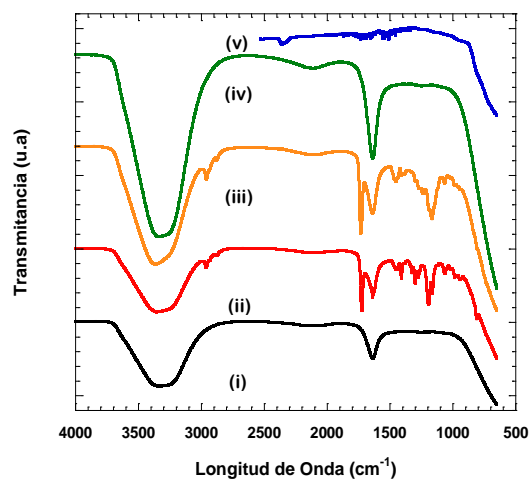


Figura 7c. Espectros de infrarrojo de las polymerizaciones realizadas. Látex con adición de TiO_2 2%g/g monitoreado durante el proceso de polymerización i) Fin Semilleo, ii) 30 min, iii) 60 min, iv) 90 min y v) TiO_2 puro.

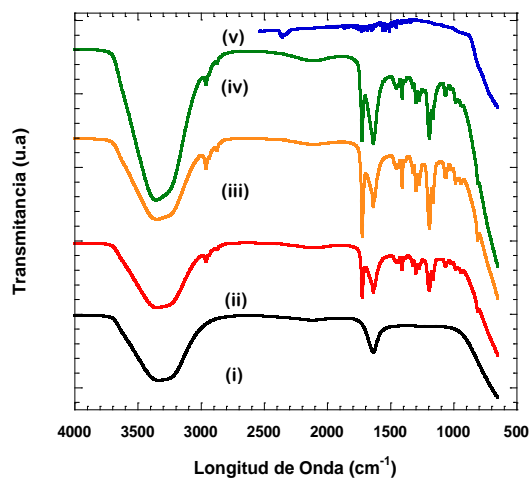
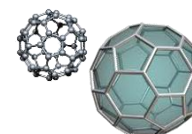


Figura 8c. Espectros de infrarrojo de las polymerizaciones realizadas. Látex con adición de TiO_2 3%g/g monitoreado durante el proceso de polymerización i) Fin Semilleo, ii) 30 min, iii) 60 min, iv) 90 min y v) TiO_2 puro.



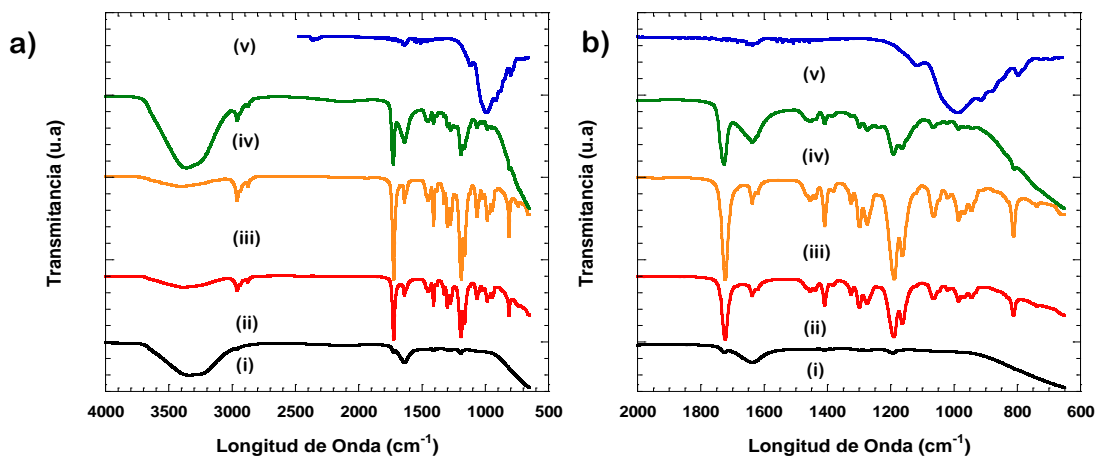
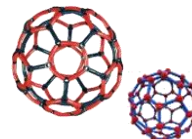


Figura 9c. Espectros de infrarrojo de las polymerizaciones realizadas. a) Látex con adición de Bentonita 1%g/g monitoreado durante el proceso de polymerización i) Fin Semilleo, ii) 30 min, iii) 60 min, iv) 90 min y v) Bentonita pura. b) Acercamiento a la banda característica de SiO_2 .

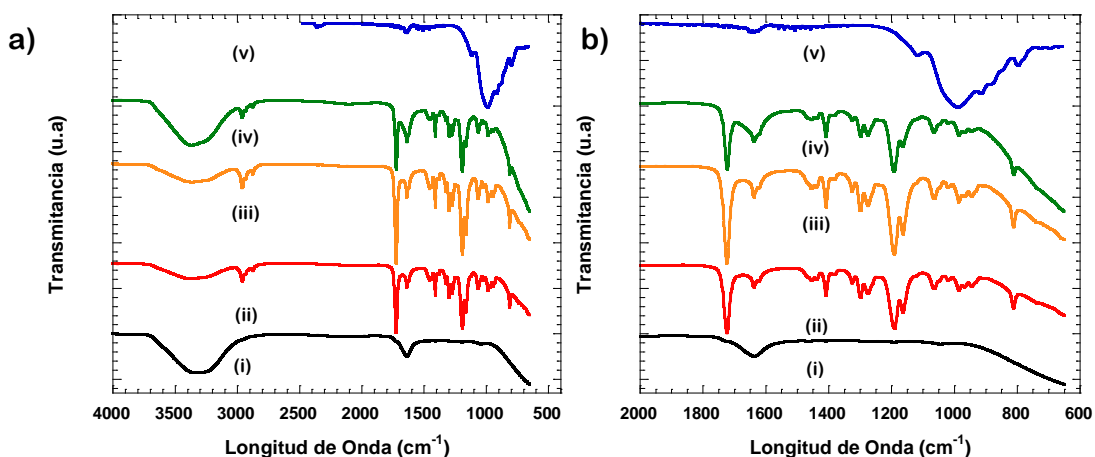


Figura 10c. Espectros de infrarrojo de las polymerizaciones realizadas. a) Látex con adición de Bentonita 2%g/g monitoreado durante el proceso de polymerización i) Fin Semilleo, ii) 30 min, iii) 60 min, iv) 90 min y v) Bentonite pura. b) Acercamiento a la banda característica de SiO_2 .

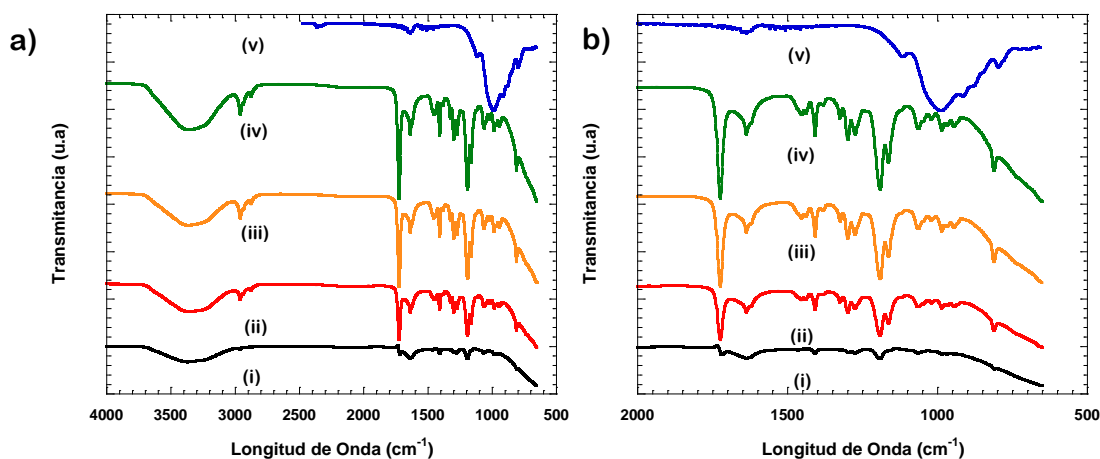
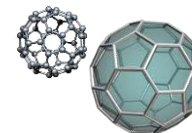


Figura 11c. Espectros de infrarrojo de las polymerizaciones realizadas. a) Látex con adición de Bentonita 3%g/g monitoreado durante el proceso de polymerización i) Fin Semilleo, ii) 30 min, iii) 60 min, iv) 90 min y v) Bentonite pura. b) Acercamiento a la banda característica de SiO_2 .



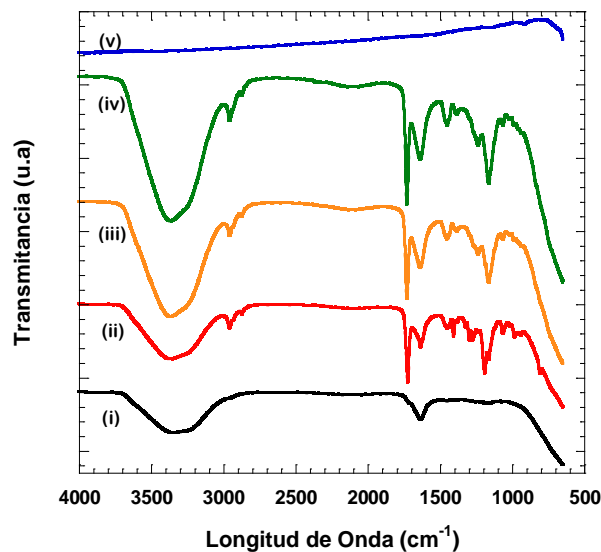
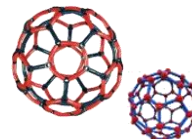


Figura 12c. Espectros de infrarrojo de las polimerizaciones realizadas. Látex con adición de Fe₂O₃ 1%g/g monitoreado durante el proceso de polimerización i) Fin Semilleo, ii) 30 min, iii) 60 min, iv) 90 min y v) Fe₂O₃ puro.

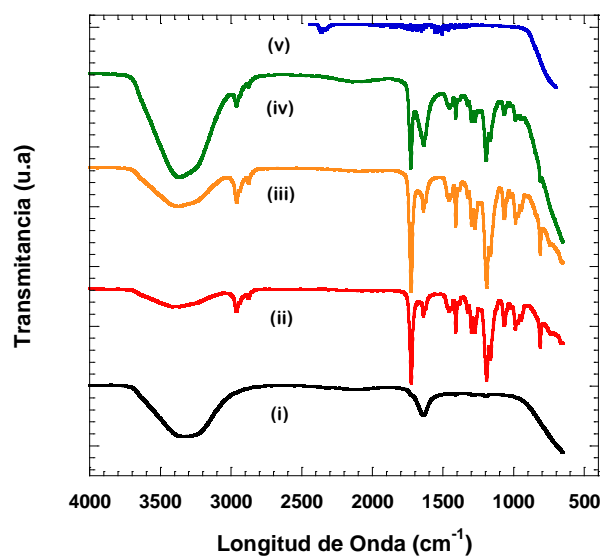
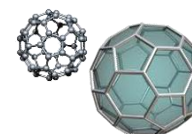
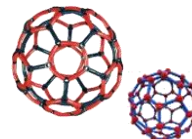


Figura 13c. Espectros de infrarrojo de las polimerizaciones realizadas. Látex con adición de Al₂O₃ 1%g/g monitoreado durante el proceso de polimerización i) Fin Semilleo, ii) 30 min, iii) 60 min, iv) 90 min y v) Al₂O₃ puro.





Látex Final del Proceso de Polimerización (Película Poliacrílica)

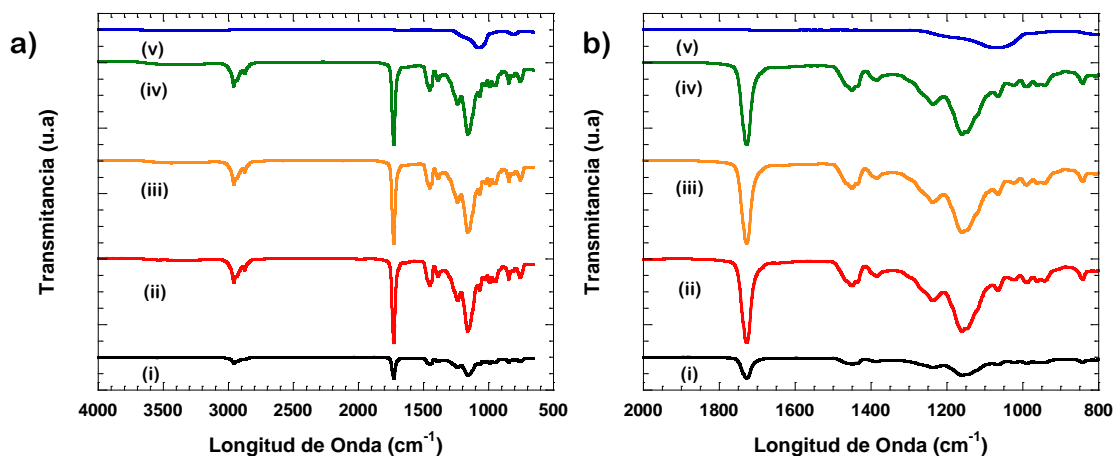


Figura 14c. a) Espectros de infrarrojo de la película del látex final i) Control y con incorporación de SiO_2 en los porcentajes ii) 1%/g, iii) 2%/g, iv) 3%/g y v) SiO_2 puro. b) Acercamiento de la banda de absorción de SiO_2 .

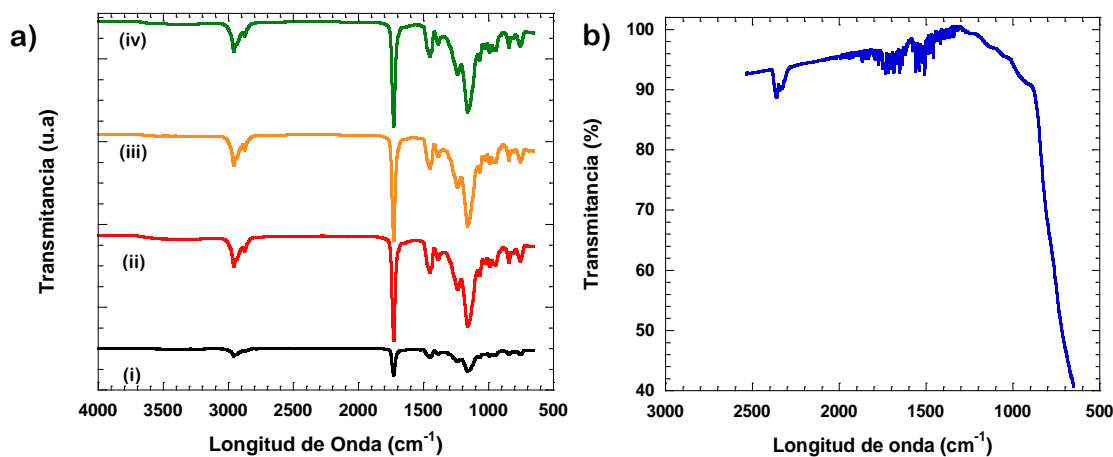


Figura 15c. a) Espectros de infrarrojo de la película del látex final i) Control y con incorporación de TiO_2 en los porcentajes ii) 1%/g, iii) 2%/g y iv) 3%/g. b) Espectro infrarrojo de TiO_2 puro.

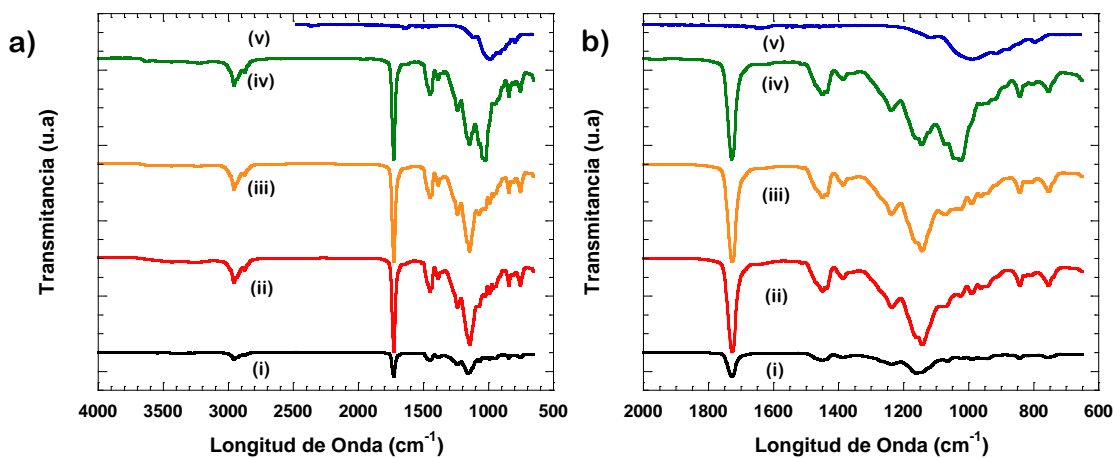
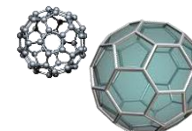


Figura 16c. a) Espectros de infrarrojo de la película del látex final i) Control y con incorporación de Bentonita en los porcentajes ii) 1%/g, iii) 2%/g, iv) 3%/g y v) Bentonita puro. b) Acercamiento de la banda de absorción de SiO_2 .



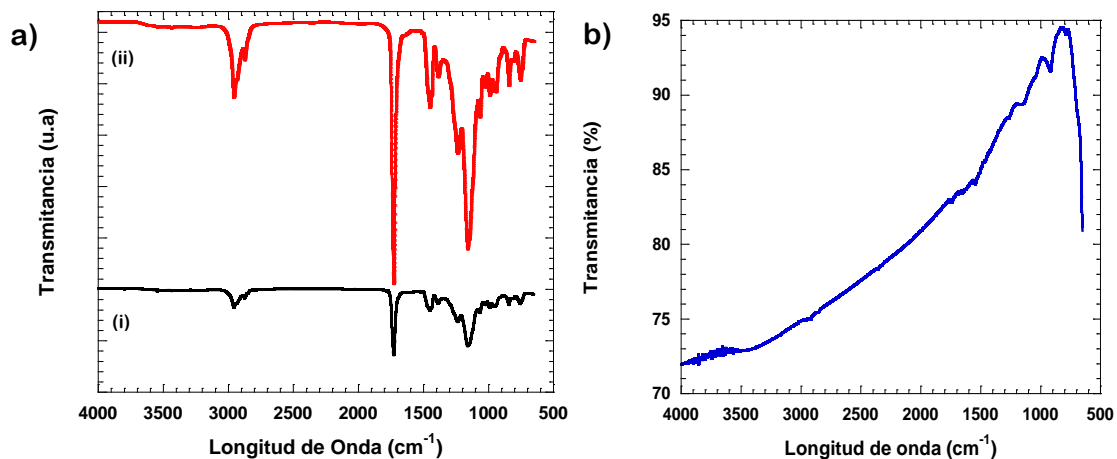
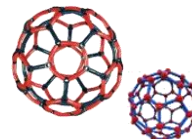


Figura 17c. a) Espectros de infrarrojo de la película del látex final i) Control y con incorporación de Fe₂O₃ en los porcentajes ii) 1%/g, iii) 2%/g y iv) 3%/g. b) Espectro infrarrojo de Fe₂O₃ puro.

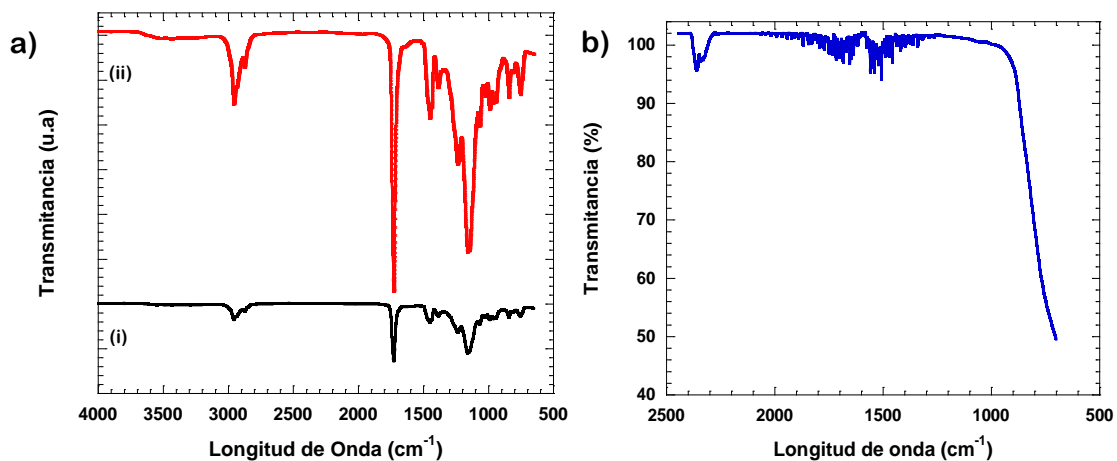
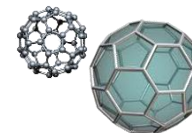
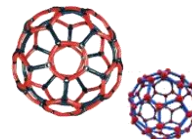


Figura 18c. a) Espectros de infrarrojo de la película del látex final i) Control y con incorporación de Al₂O₃ en los porcentajes ii) 1%/g, iii) 2%/g y iv) 3%/g. b) Espectro infrarrojo de Al₂O₃ puro.





APÉNDICE

D

Análisis de Tamaño de Partícula (PSA).

Se determinó el tamaño de partícula de los materiales Poli(BuA/MMA/AA)-Control y Poli(BuA/MMA/AA)-co-M_xO_x monitoreados durante el proceso de polimerización in situ en los tiempos establecidos, para ello, se utilizó el equipo denominado 90Plus Particle Size Analyzer de la marca Brookhaven Instruments Corporation, ver figura 1d. Para ello se vertieron 2 gotas de cada alícuota en una celda (glass cell) con una tapadera de PTFE utilizando agua como medio dispersante. Los parámetros de medición son, suspensión en agua, temperatura 25°C, ángulo 90°, longitud de onda 661 nm, 1 escaneo.

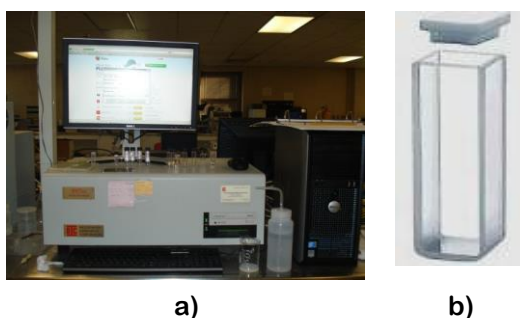


Figura 1d. a) Equipo de análisis de tamaño de partícula con en el que cuentan en el Coatings Research Institute, denominado (por sus siglas en Ingles), CRI. En la Eastern Michigan University. b) Glass Cell.

Monitoreo durante el proceso de polimerización.

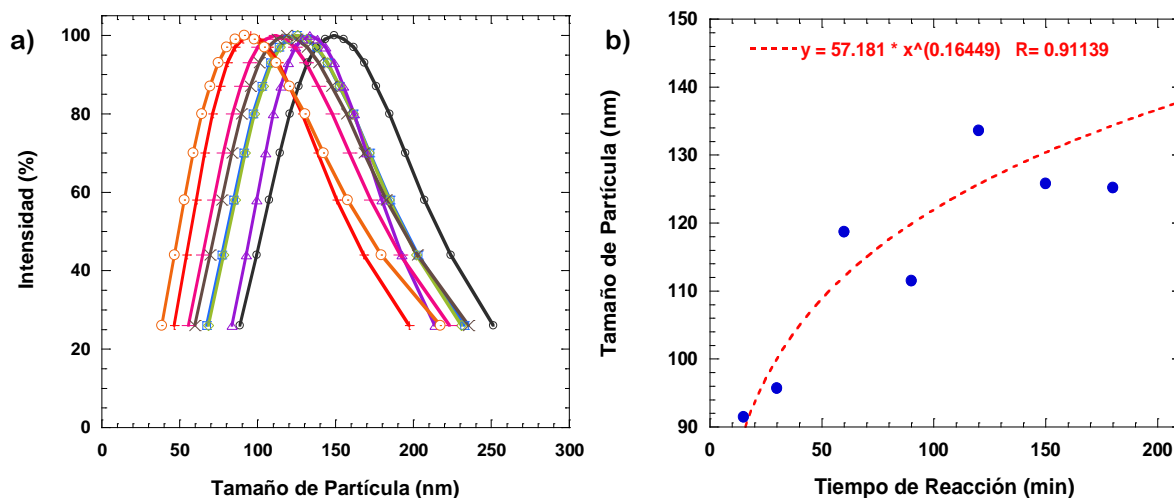
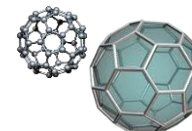


Figura 2d. a) Monitoreo de Reacción del látex Control durante el proceso de polimerización en emulsión in situ. i) 15 min (○), ii) 30 min (+), iii) 60 min (x), iv) 90 min (—), v) 120 min (Δ), vi) 150 min (◇), vii) 180 min (□) y viii) Látex Final (○). b) Monitoreo del tamaño de partícula durante el proceso de polimerización.



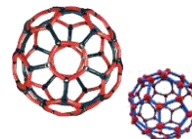


Figura 3d. Monitoreo del tamaño de partícula durante el proceso de polimerización del poliacrílico Control.

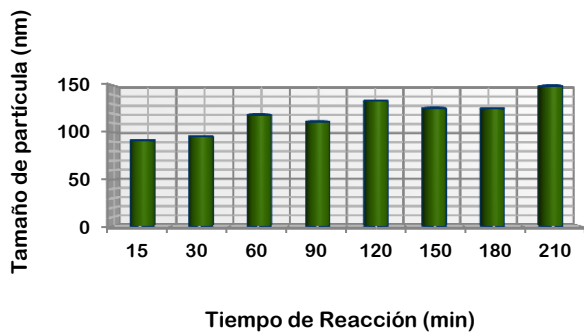
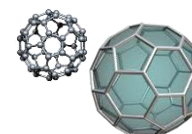
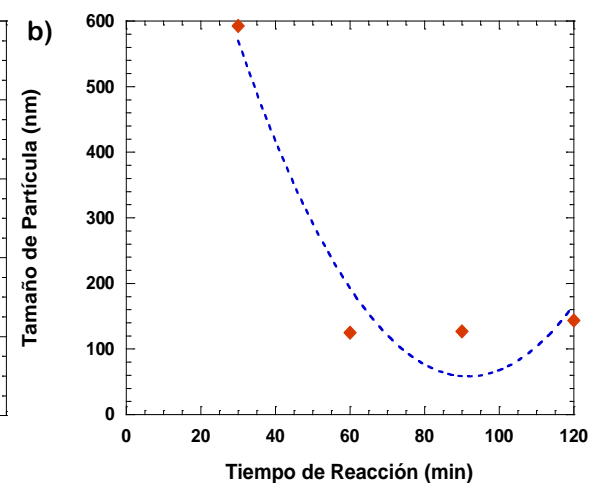
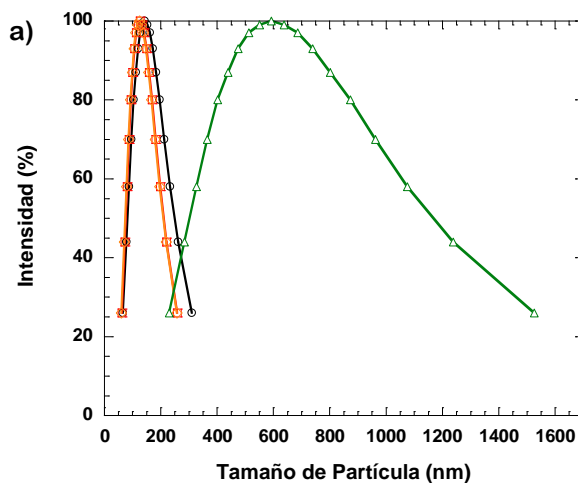
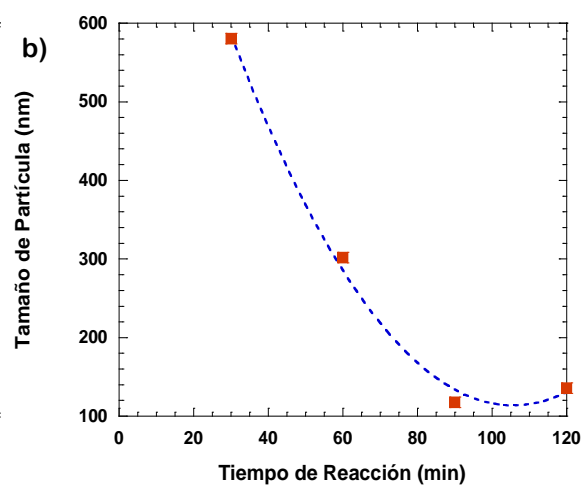
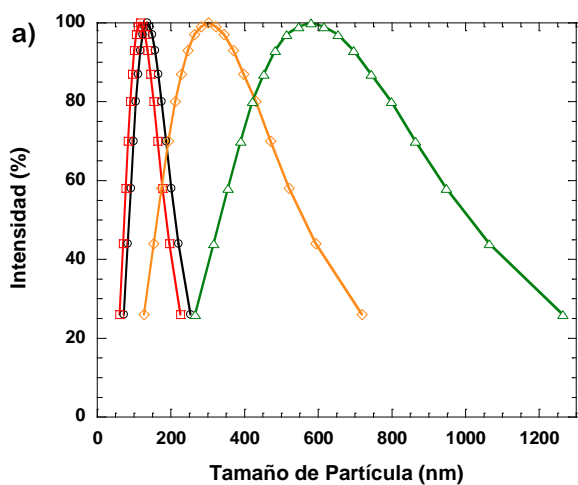


Tabla 1d. Tabla que muestra el tamaño de partícula para cada monitoreo durante el proceso de polimerización del poliacrílico control.

Nomenclatura	Tamaño de Partícula (nm)	PDI
Film Látex	149.3	0.105
180 min	125.2	0.153
150 min	125.8	0.146
120 min	133.6	0.085
90 min	111.5	0.195
60 min	118.7	0.190
30 min	95.7	0.213
15 min	91.5	0.318



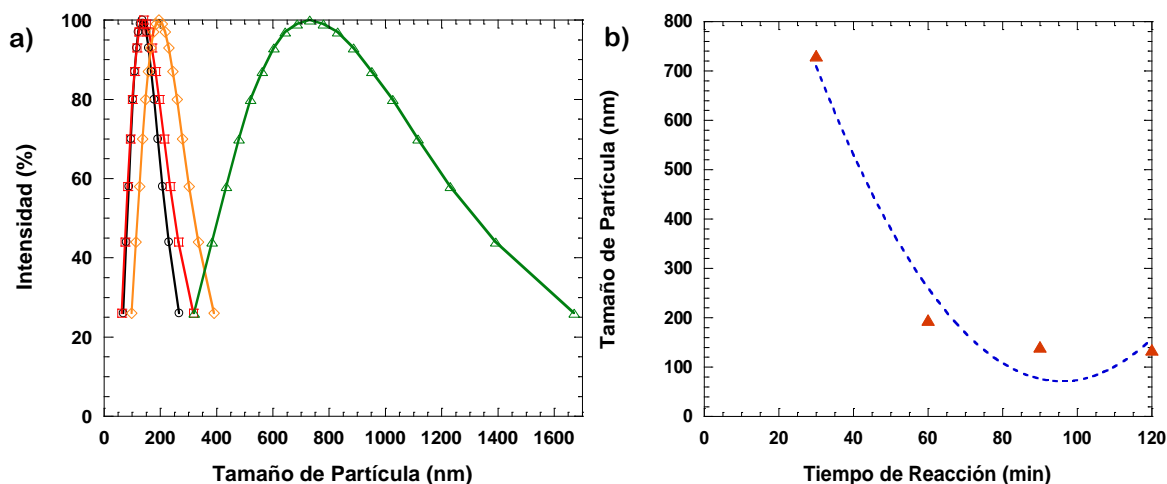
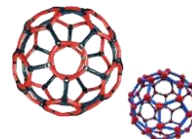


Figura 4d. a) Monitoreo de Reacción del látex Poliacrílico con adición de 1, 2 y 3%/g, de SiO₂ durante el proceso de polimerización en emulsión in situ. i) 30 min (Δ), ii) 60 min (◇), iii) 90 min (□) y iv) Látex Final (○). b) Monitoreo del tamaño de partícula durante el proceso de polimerización.

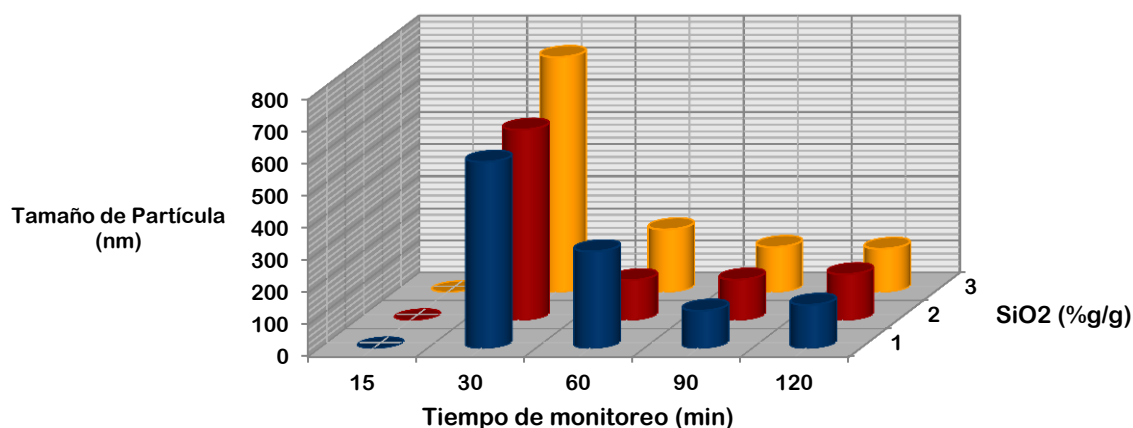


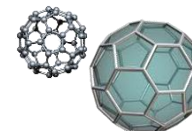
Figura 5d. Monitoreo del tamaño de partícula durante el proceso de polimerización. Con adición de SiO₂.

Los resultados se encuentran resumidos en la siguiente tabla.

Tabla 2d. Tabla que muestra el tamaño de partícula para cada monitoreo durante el proceso de polimerización del poliacrílico con incorporación de SiO₂. a) Tamaño de partícula e b) Índice de polidispersidad.

a)	Porcentaje de SiO ₂ (%g/g)		
	1	2	3
Film látex	135.8	143.5	135.4
90 min	117.6	126.8	140.9
60 min	302.0	124.7	195.6
30 min	580.2	592.8	731.4
Fin semilleo	-	-	-

b)	Porcentaje de SiO ₂ (%g/g)		
	1	2	3
Film látex	0.156	0.248	0.186
90 min	0.173	0.206	0.276
60 min	0.320	0.215	0.193
30 min	0.251	0.391	0.286
Fin semilleo	0.156	0.248	0.186



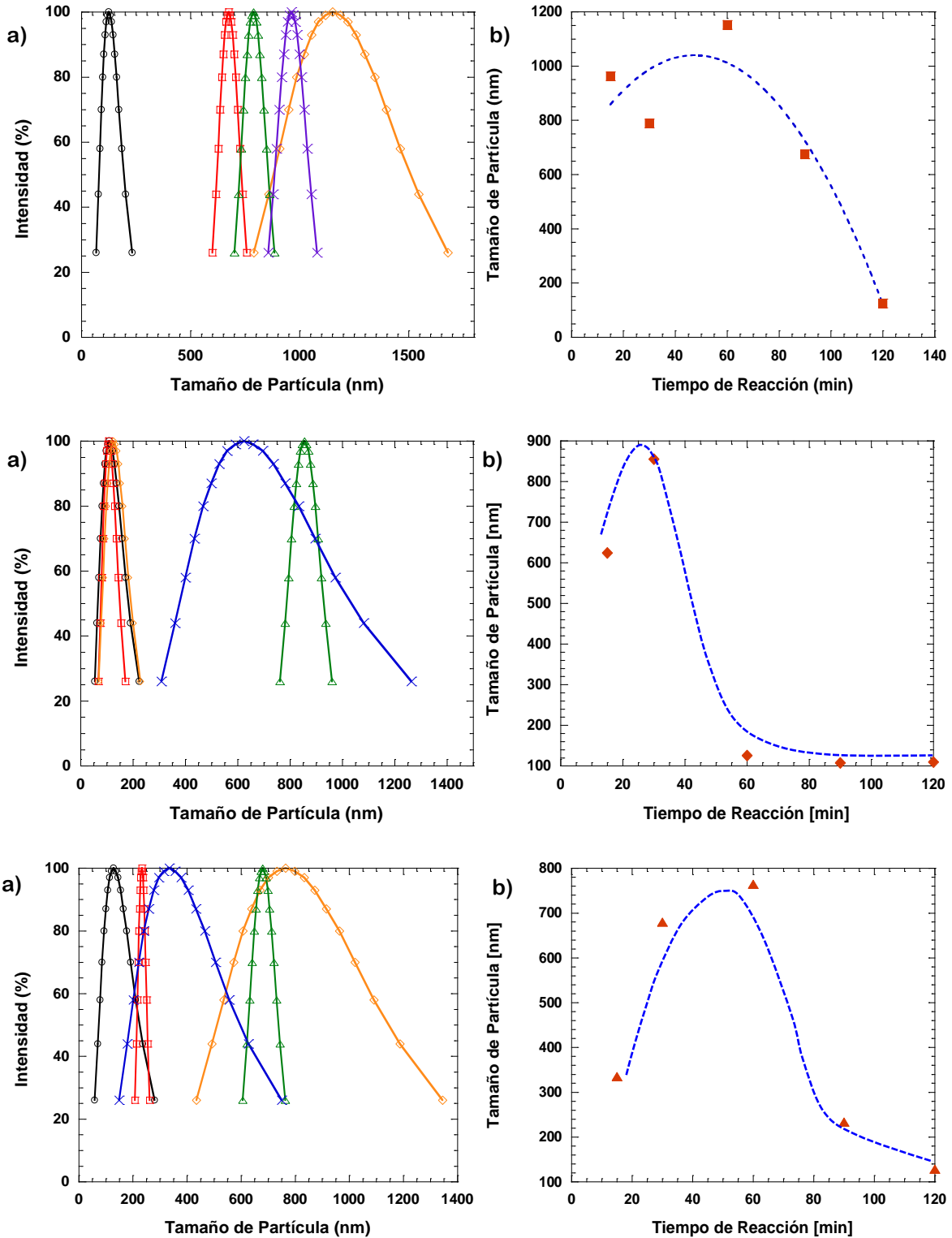
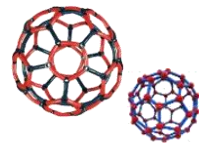
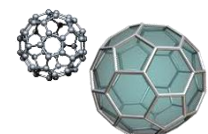


Figura 6d. a) Monitoreo de Reacción del látex Poliacrílico con adición de 1, 2 y 3%g/g de TiO₂ durante el proceso de polimerización en emulsión in situ. i) 15 min (x), ii) 30 min (Δ), iii) 60 min (◇), iv) 90 min (□) y v) Látex Final (○). b) Monitoreo del tamaño de partícula durante el proceso de polimerización.



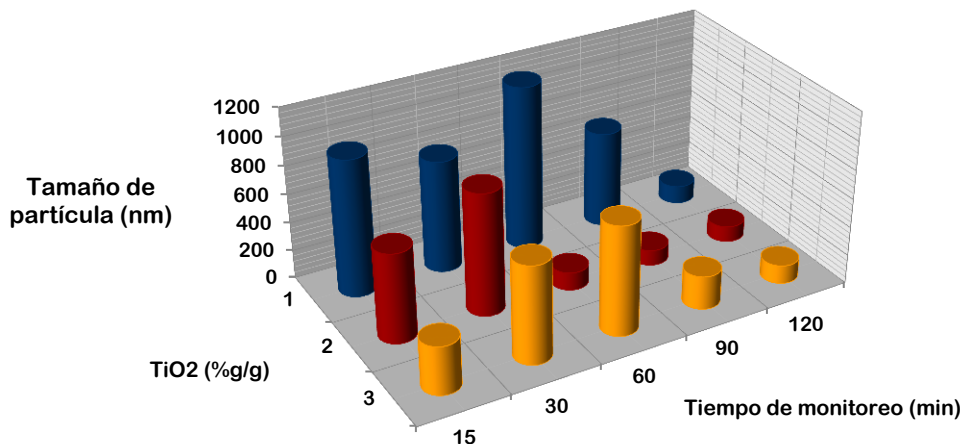
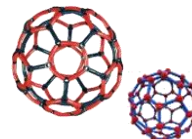


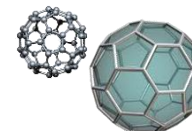
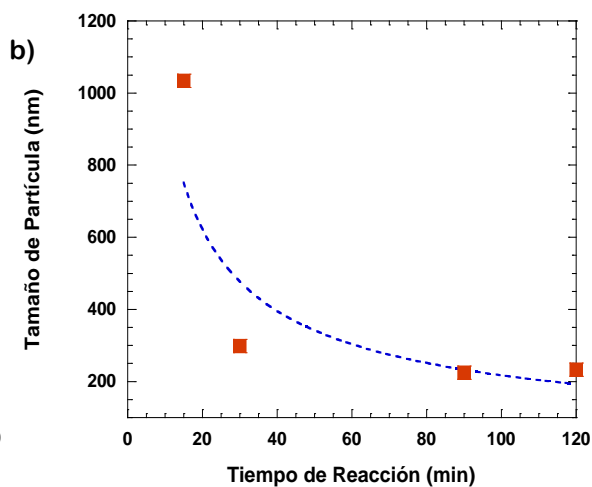
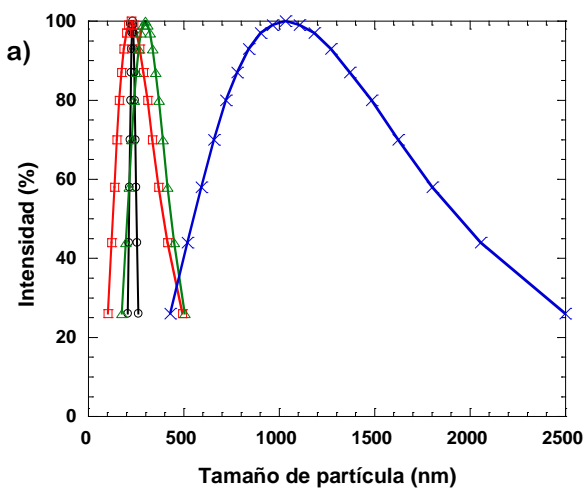
Figura 7d. Monitoreo del tamaño de partícula durante el proceso de polimerización. Poliacrílico con incorporación de TiO₂.

Los resultados se encuentran resumidos en la siguiente tabla.

Tabla 3d. Tabla que muestra el tamaño de partícula para cada monitoreo durante el proceso de polimerización del poliacrílico con adición de TiO₂. **a)** Tamaño de partícula e **b)** Índice de polidispersidad.

Monitoreos	Porcentaje de TiO ₂ (%g/g)		
	1	2	3
Film látex	125.5	109.7	128.4
90 min	674.9	107.7	233.1
60 min	1152.2	125.5	764.5
30 min	788.4	855.1	679.9
Fin semilleo	962.3	624.2	334.7

Monitoreos	Porcentaje de TiO ₂ (%g/g)		
	1	2	3
Film látex	0.151	0.206	0.254
90 min	0.005	0.081	0.005
60 min	0.054	0.141	0.125
30 min	0.005	0.005	0.005
Fin semilleo	0.005	0.202	0.271



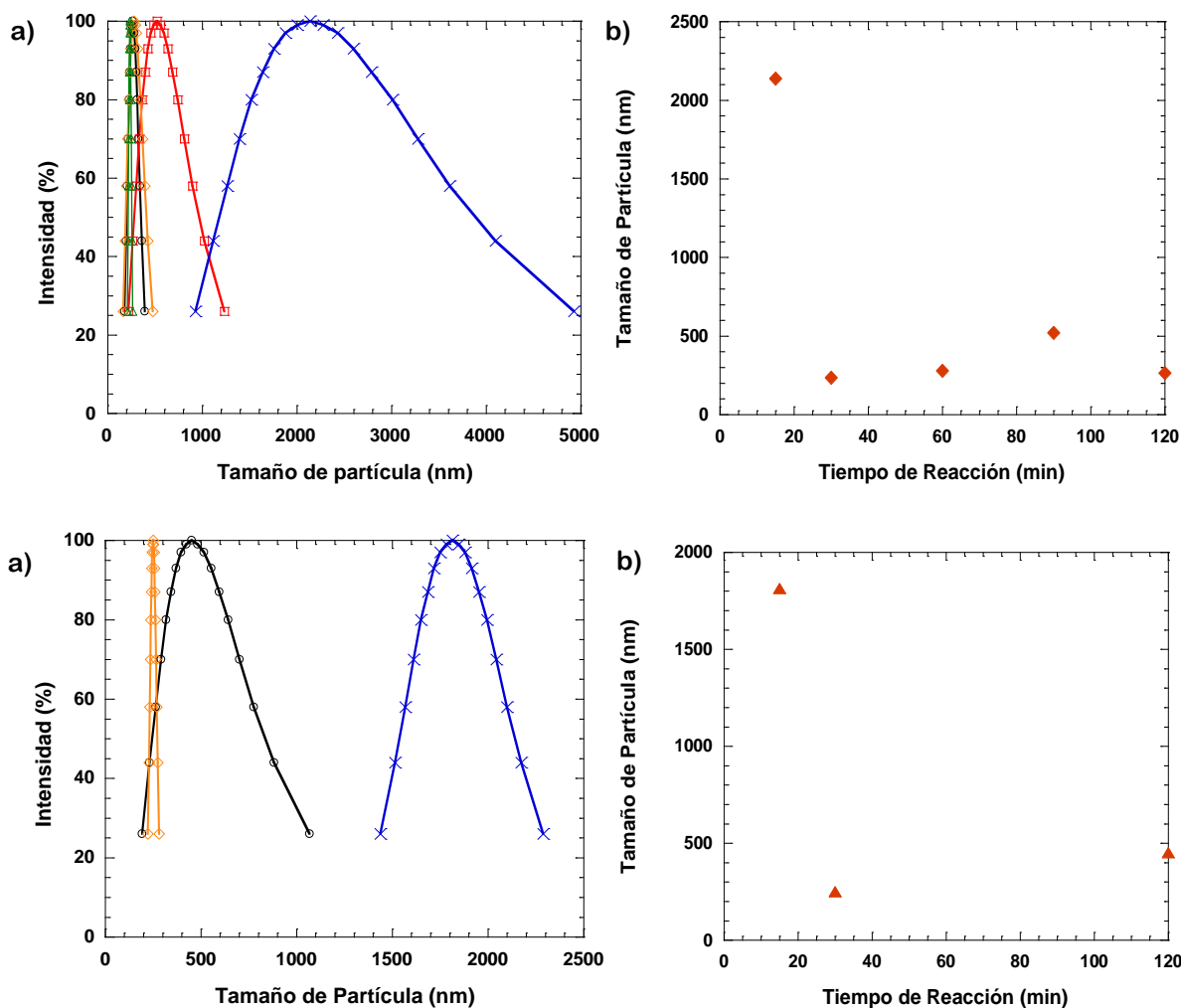
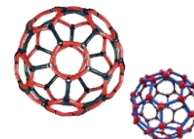


Figura 8d. a) Monitoreo de Reacción del látex Poliacrílico con adición de 1, 2 y 3%g/g de Bentonita durante el proceso de polimerización en emulsión in situ. i) 15 min (x), ii) 30 min (Δ), iii) 60 min (◇), iv) 90 min (□) y v) Látex Final (o). b) Monitoreo del tamaño de partícula durante el proceso de polimerización.

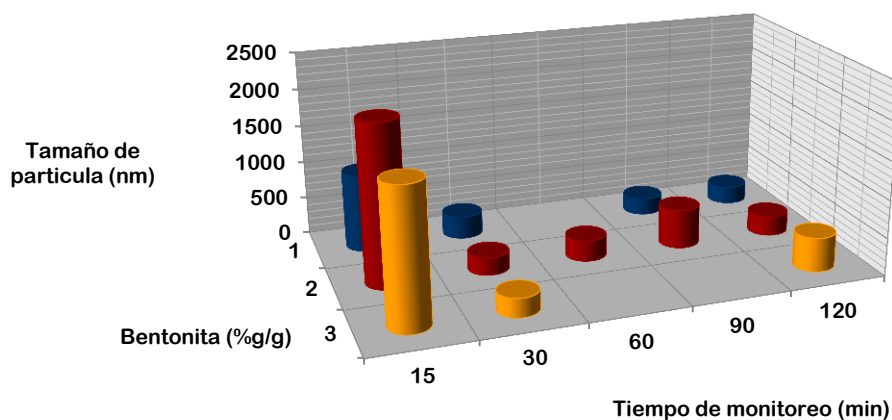
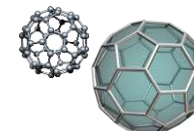
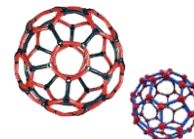


Figura 9d. Monitoreo del tamaño de partícula durante el proceso de polimerización con incorporación de Bentonita.





Los resultados se encuentran resumidos en la siguiente tabla.

Tabla 4d. Tabla que muestra el tamaño de partícula para cada monitoreo durante el proceso de polimerización con adición de Bentonita. **a)** Tamaño de partícula e **b)** Índice de polidispersidad.

Monitoreos	Porcentaje de Bentonita (%g/g)		
	1	2	3
Film látex	232.8	265.2	452.6
90 min	224.5	520.5	-
60 min	-	279.9	-
30 min	298.0	235.8	250.6
Fin semilleo	1034.0	2137.8	1814.4

Monitoreos	Porcentaje de Bentonita (%g/g)		
	1	2	3
Film látex	0.005	0.060	0.312
90 min	0.258	0.317	-
60 min	-	0.111	-
30 min	0.109	0.005	0.005
Fin semilleo	0.333	0.294	0.020

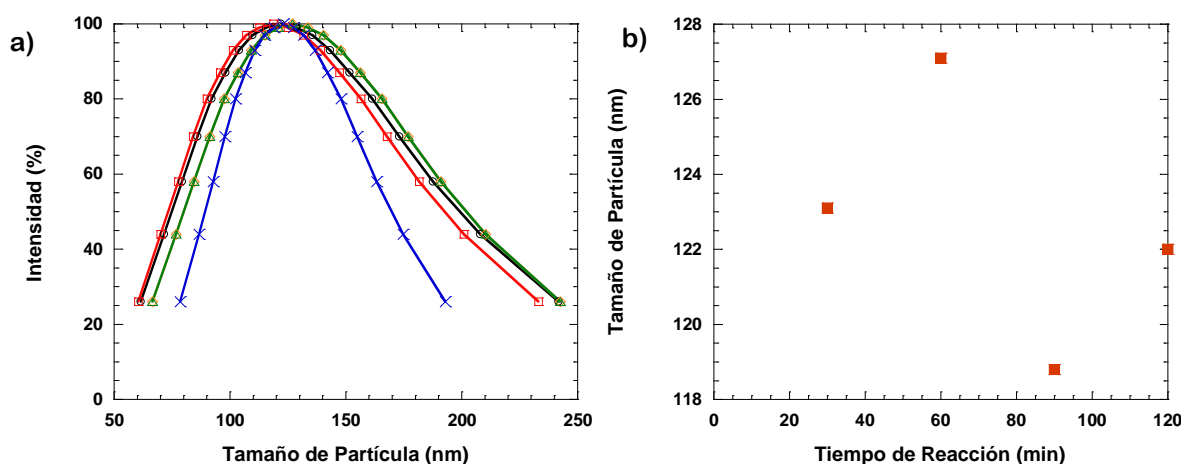


Figura 10d. a) Monitoreo de Reacción del látex Poliacrílico con adición de 1%g/g de Fe₂O₃ durante el proceso de polimerización en emulsión in situ. i) 15 min (x), ii) 30 min (Δ), iii) 60 min (◇), iv) 90 min (□) y v) Látex Final (o). b) Monitoreo del tamaño de partícula durante el proceso de polimerización.

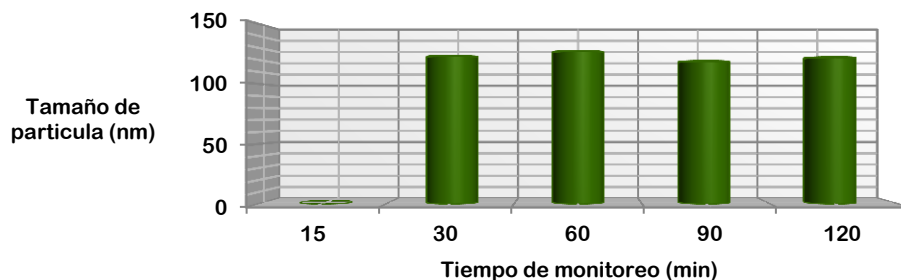
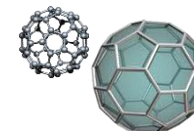


Figura 11d. Monitoreo del tamaño de partícula durante el proceso de polimerización con adición de Fe₂O₃.

Los resultados se encuentran resumidos en la siguiente tabla.



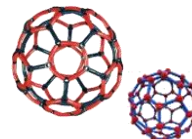


Tabla 5d. Tabla que muestra el tamaño de partícula para cada monitoreo durante el proceso de polimerización con incorporación de Fe_2O_3 . **a)** Tamaño de partícula e **b)** Índice de polidispersidad.

a)	Monitoreos	Porcentaje de Fe_2O_3 (%g/g)	b)	Monitoreos	Porcentaje de Fe_2O_3 (%g/g)
	Film látex	122.0		Film látex	0.189
	90 min	118.8		90 min	0.183
	60 min	127.1		60 min	0.167
	30 min	123.1		30 min	0.078
	Fin semillero	-		Fin semillero	-

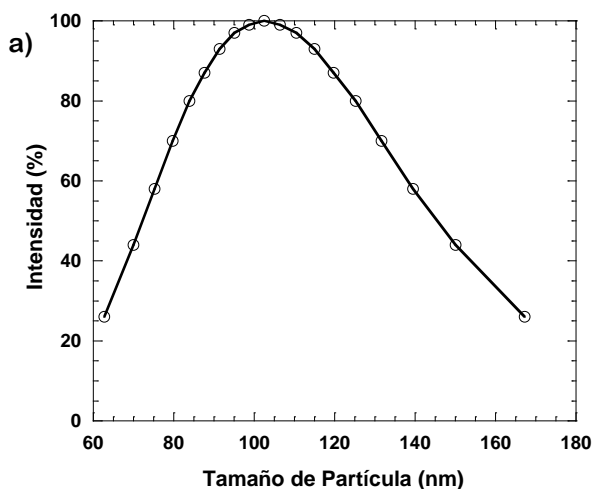
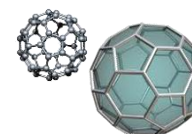


Figura 12d. a) Monitoreo de Reacción del látex Poliacrílico con adición de a 1%g/g de Al_2O_3 durante el proceso de polimerización en emulsión in situ. i) 15 min (x), ii) 30 min (Δ), iii) 60 min (\diamond), iv) 90 min (\square) y v) Látex Final (o). b) Monitoreo del tamaño de partícula durante el proceso de polimerización.

Tabla 6d. Tabla que muestra el tamaño de partícula para cada monitoreo durante el proceso de polimerización con adición de Al_2O_3 .

a)	Monitoreos	Porcentaje de Al_2O_3 (%g/g)	b)	Monitoreos	Porcentaje de Al_2O_3 (%g/g)
	Film látex	102.5		Film látex	0.093
	90 min	-		90 min	-
	60 min	-		60 min	-
	30 min	-		30 min	-
	Fin semillero	-		Fin semillero	-



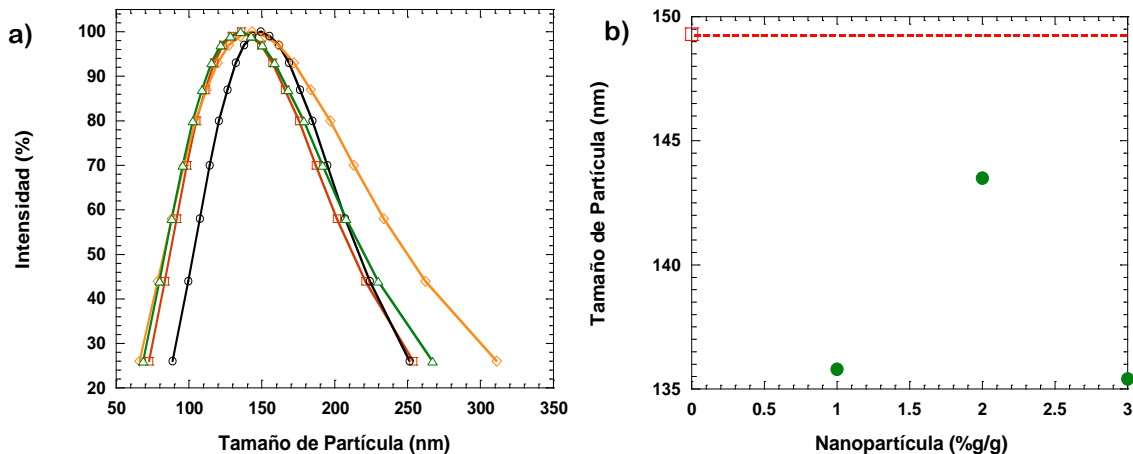
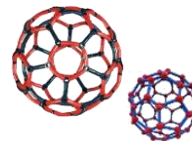


Figura 13d. a) Látex Poliacrílico con adición de 1@3%g/g, de SiO₂ durante el proceso de polimerización en emulsión in situ. i) Látex Final Control (o), ii) Látex Final SiO₂ 1%g/g (□), iii) Látex Final SiO₂ 2%g/g (◇), iv) Látex Final SiO₂ 3%g/g (Δ). b) Tamaño de Partícula del látex final de los látex sintetizados.

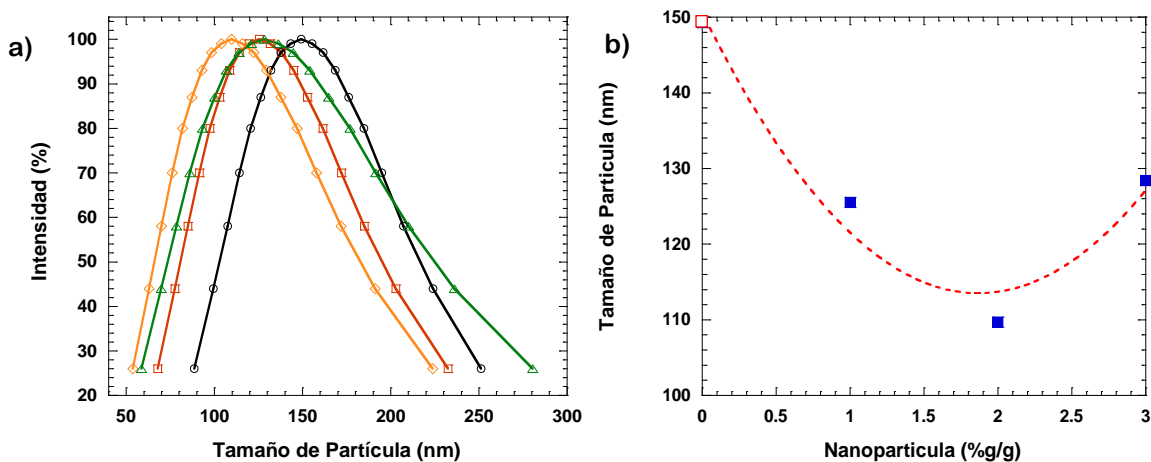
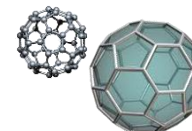


Figura 14d. a) Látex Poliacrílico con adición de 1@3%g/g, de TiO₂ durante el proceso de polimerización en emulsión in situ. i) Látex Final Control (o), ii) Látex Final TiO₂ 1%g/g (□), iii) Látex Final TiO₂ 2%g/g (◇), iv) Látex Final TiO₂ 3%g/g (Δ). b) Tamaño de Partícula del látex final de los látex sintetizados.



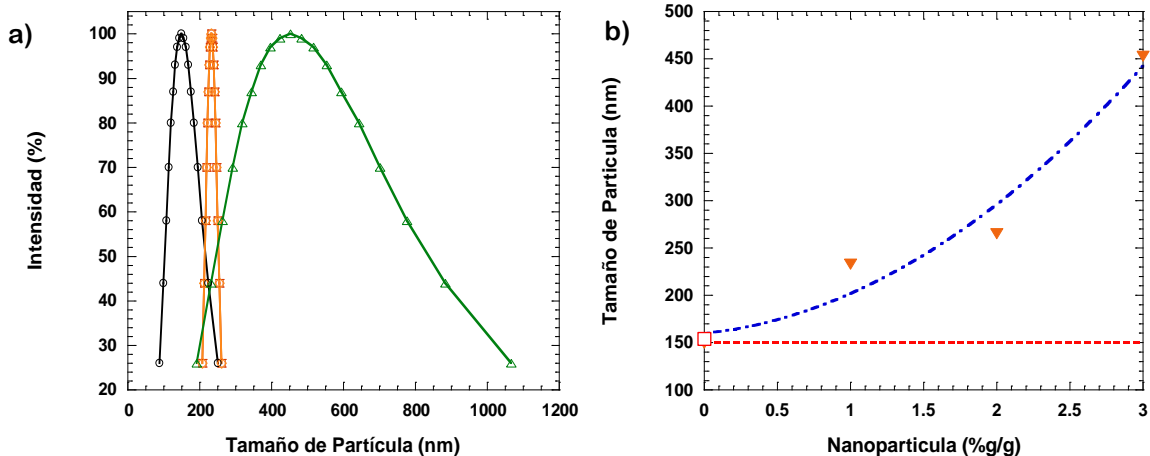
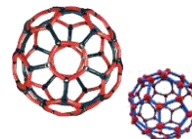


Figura 15d. a) Látex Poliacrílico con adición de 1@3%g/g, de Bentonita durante el proceso de polimerización en emulsión *in situ*. i) Látex Final Control (○), ii) Látex Final Bentonita 1%g/g (□), iii) Látex Final Bentonita 2%g/g (◇), iv) Látex Final Bentonita 3%g/g (△). b) Tamaño de Partícula del látex final de los látex sintetizados.

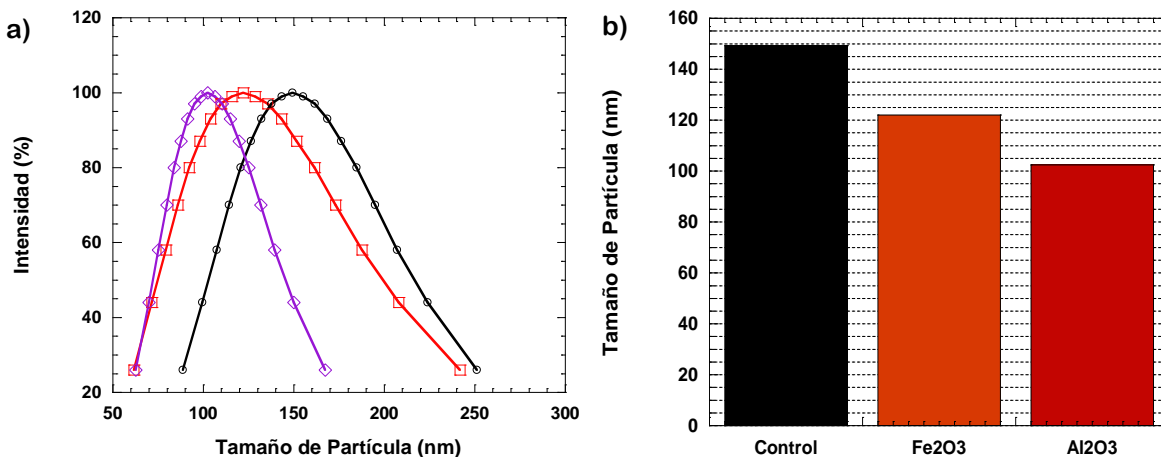
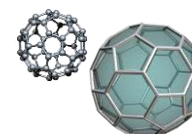
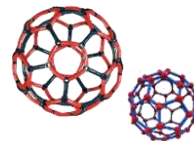


Figura 16d. a) Látex Poliacrílico con adición de 1%g/g de Fe₂O₃ y Al₂O₃ durante el proceso de polimerización en emulsión *in situ*. i) Látex Final Control (○), ii) Látex Final Fe₂O₃ 1%g/g (□) y iii) Látex Final Al₂O₃ 1%g/g (◇). b) Tamaño de Partícula del látex final de los látex sintetizados.





APÉNDICE

E

Análisis Reológico.

Se utilizó el Reómetro Bohlin CVO utilizando la configuración cono-y-plato. El cono es de 4° , con un diámetro de 45 mm. Los experimentos se realizaron a una temperatura de 22°C , aplicando 1-500 Pa como Tasa de corte.

Los resultados se muestran a continuación.

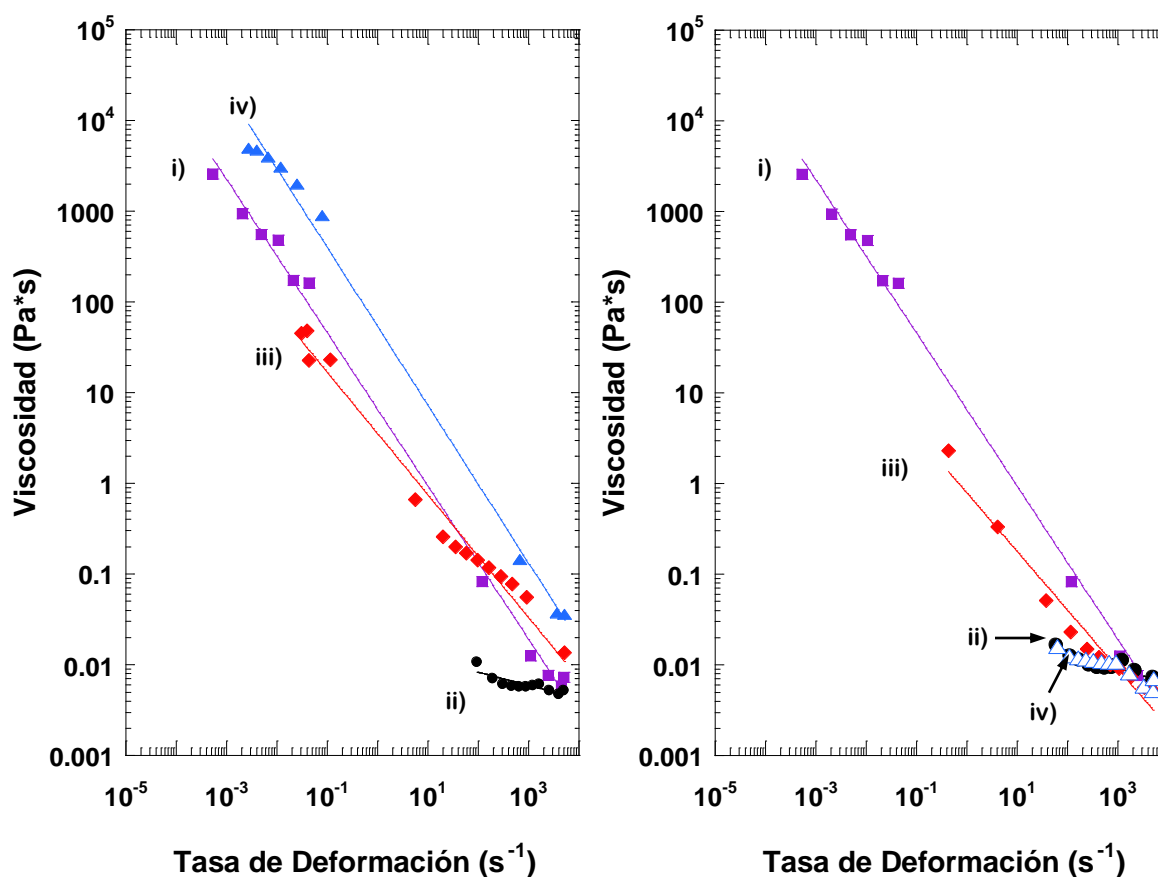
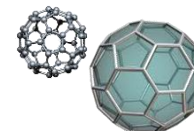


Figura 1e. Viscosidad aparente como función de la tasa de deformación de i) Látex Control (■) y Látex con adición de a) SiO₂ y b) TiO₂ en ii) 1%g/g (●), iii) 2%g/g (♦) y iv) 3%g/g (▲, △).



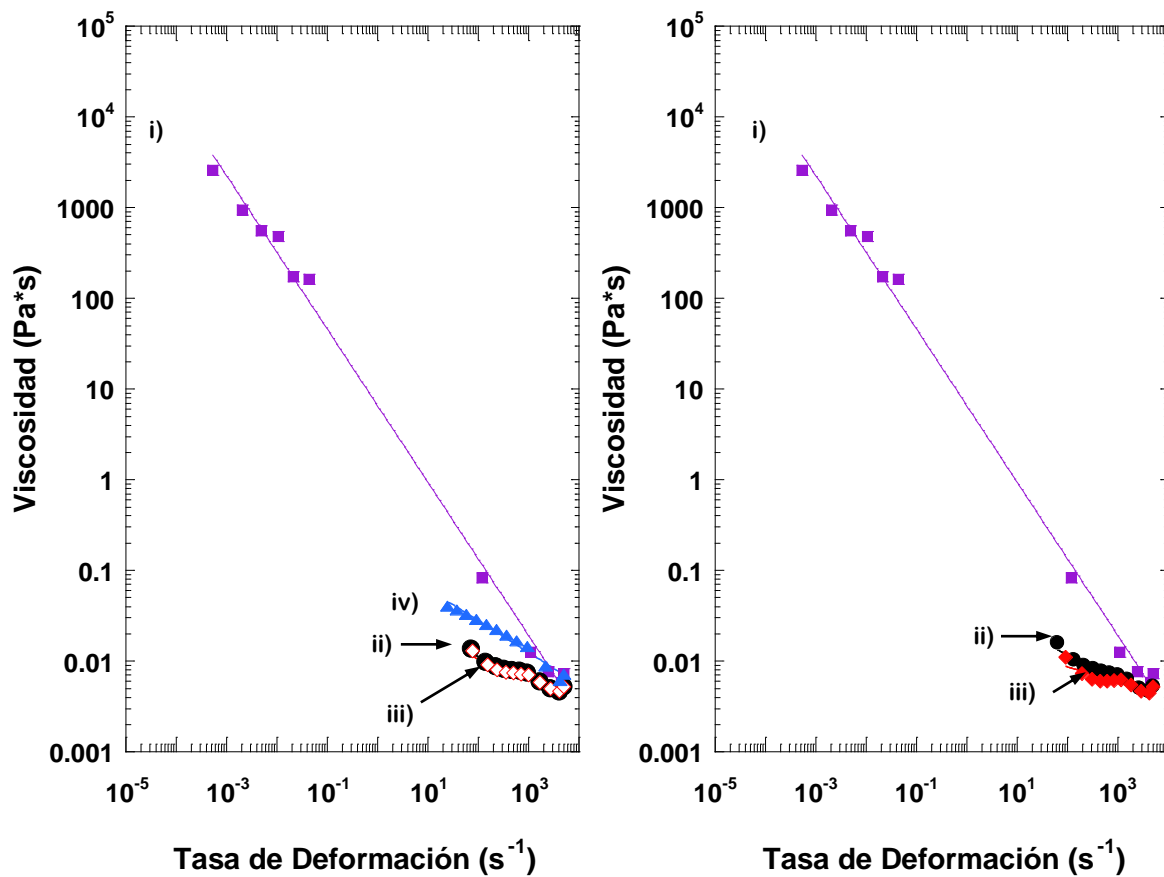
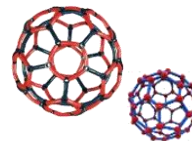
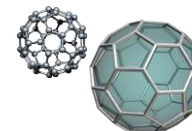
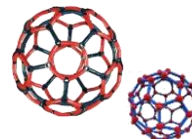


Figura 2e. Viscosidad aparente como función de la tasa de deformación de i) Látex Control (■) y Látex con adición de a) Bentonita en ii) 1%g/g (●), iii) 2%g/g (◊) y vi) 3%g/g (▲); así como b) Látex con adición de i) Fe₂O₃ (●) y ii) Al₂O₃ (◊).





APÉNDICE

F

Análisis de Peso Molecular por Viscosimetría Intrínseca ($[\eta] = k \cdot \overline{M}_v^a$).

Se utilizó el método de viscosimetría para calcular la viscosidad de una solución polimérica, con lo cual se puede determinar el peso molecular del mismo mediante la ecuación de Mark-Houwink (Capítulo 5) que relaciona la viscosidad intrínseca con el peso molecular. Para ello se prepararon 4 soluciones de concentraciones diferentes del Poliacrílico Control que se fueron cargando una a una en el viscosímetro Ubbelohde (Fig. 1f).

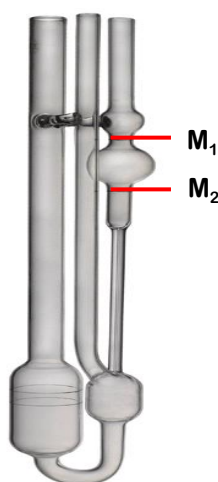


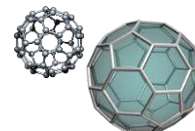
Figura 1f. Viscosímetro Ubbelohde.

El líquido es succionado hasta que el menisco supera la marca 1 del viscosímetro, posteriormente el líquido es liberado y se toma el tiempo en el que tarda en pasar a la marca 2.

Se aplican las ecuaciones descritas en el capítulo 5 para la determinación de peso molecular. Las mediciones en el viscosímetro se realizan dentro de un baño térmico (Fig XXX), termostataado a la temperatura de la cual se elija la constante de Mark-Houwink. Las constantes se obtienen de la literatura, dependiendo de la temperatura y disolventes utilizados durante las mediciones. (Tabla 1f). En este caso, se realizaron las determinaciones con soluciones del polímero obtenido con las siguientes condiciones.

Tabla 1f. Valores de k y a de para PMMA.

Polímero	Solvente	Temperatura ° C	a	K ($\times 10^3$)	Referencia
Metilmetacrilato	Cloroformo	25	0.80	4.8	[66]



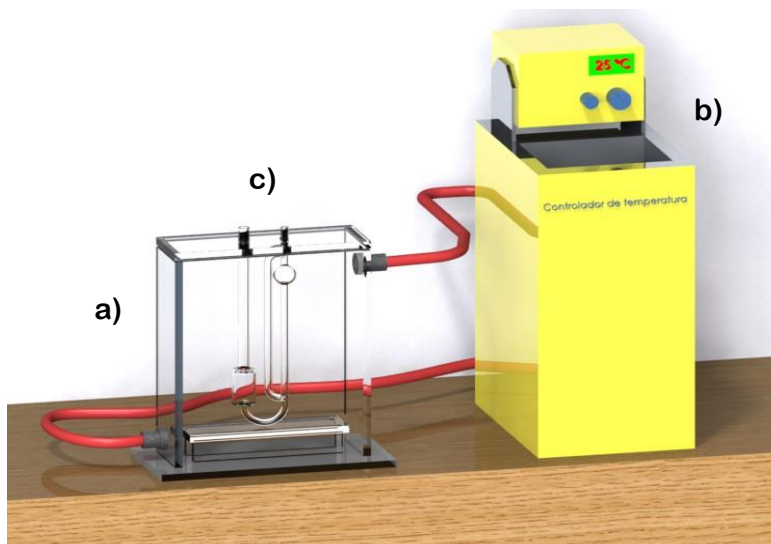
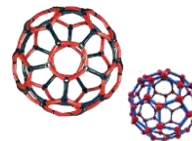


Figura 2f. Montaje experimental, (a) baño térmico, (b) Recirculador, (c) Viscosímetro Ubbelohde.

Peso Molecular por Viscosimetría Intrínseca Poliacrílico Control.

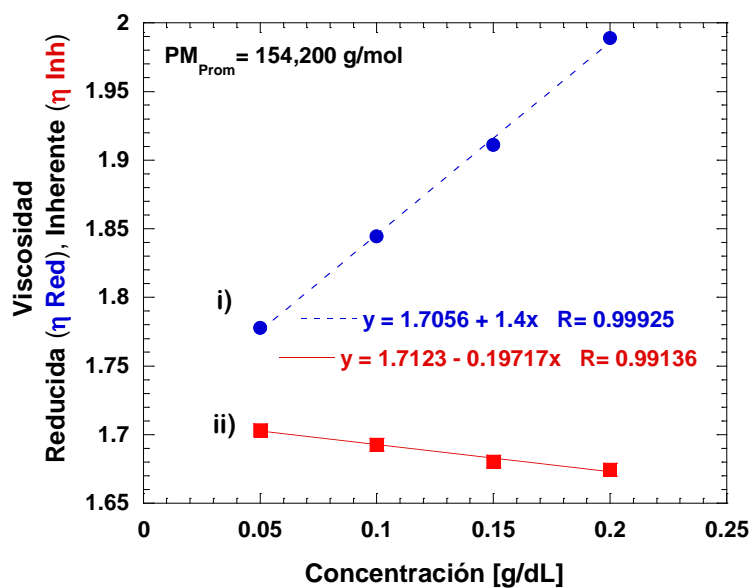
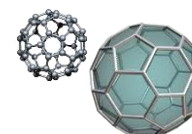


Figura 3f. Determinación del peso molecular por viscosimetría de soluciones diluidas del poliacrílico control. i) Viscosidad Reducida (●) y ii) Viscosidad Inherente (■).

A continuación se muestran los pesos moleculares de los sistemas poliacrílicos con adición de nanopartículas.



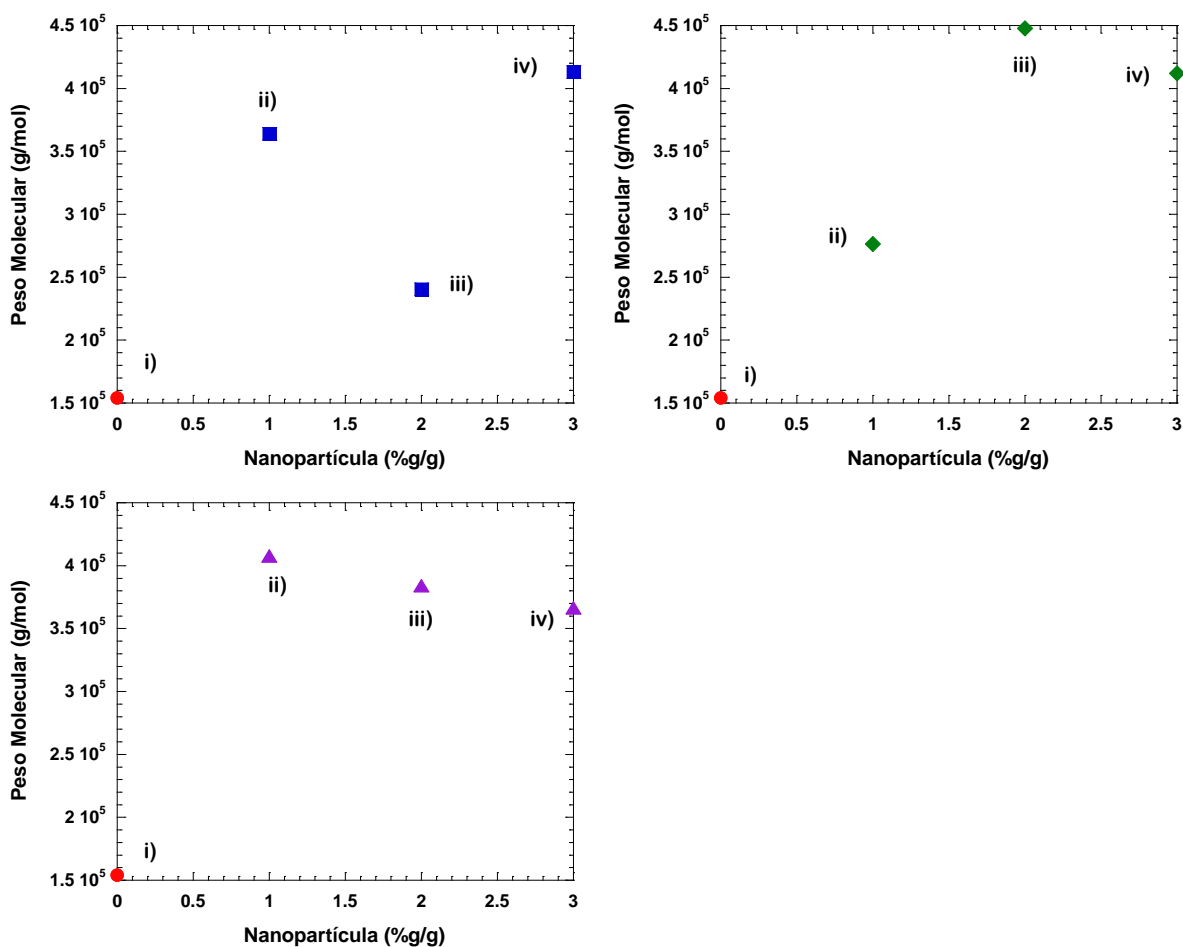
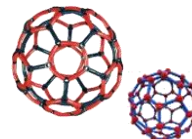


Figura 4f. Peso molecular del látex control i) 0%g/g (●) y látex con adición de SiO₂ (■), TiO₂ (◆), Bentonita (▲) en las concentraciones de ii) 1%g/g, iii) 2%g/g y iv) 3%g/g.

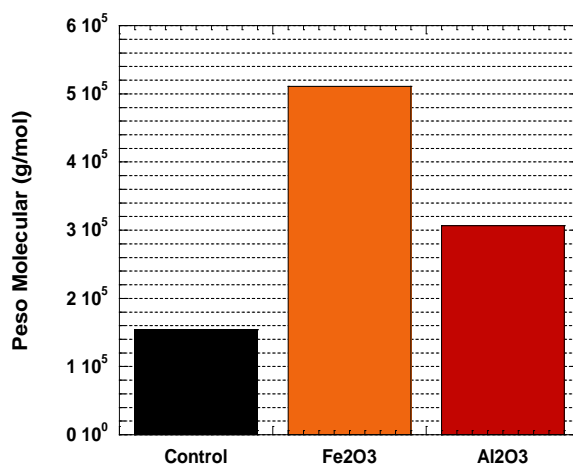
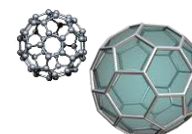
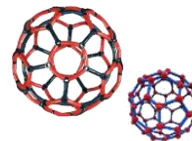


Figura 2f. Peso molecular del látex control (0%g/g) y látex con adición de Fe₂O₃ y Al₂O₃ en la concentración de 1%g/g.





APÉNDICE

G

Análisis Termogravimétrico (TGA).

El análisis termogravimétrico de las películas obtenidas de los poliacrílicos Control y nanoestructurados se realizaron en el equipo denominado Q500 TGA de la marca TA Instruments (figura 1a) para determinar el efecto de la incorporación de nanopartículas inorgánicas sobre la temperatura de degradación del material poliacrílico, cuyos parámetros de mediciones son temperatura inicial 25°C y temperatura final de 550°C, tiempo isotérmico de 2 minutos, mediante una tasa de calentamiento de 20°C/min, en una atmosfera de aire.



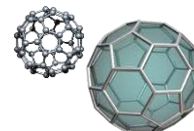
Figura 1g. Equipo **Thermo Gravimetric Analysis (TGA) TA Instruments Q series-Q500-0507** con el que cuentan en el Coatings Research Institute, denominado (por sus siglas en Ingles), CRI. En la Eastern Michigan University.

Modo de preparación de las muestras.

El primer paso y más importante es tarar el pan de trabajo mediante el pan ZERO, este procedimiento tarda aproximadamente 5 min, posteriormente se procede a cortar la muestra a analizar cuidadosamente y con guantes para evitar contaminación alguna, esta se coloca dentro del pan ZERO (se debe tener precaución de no mover el pan) y se comienza a proceder con la experimentación. Estos pasos se encuentran resumidos en el siguiente esquema.



Figura 2g. Esquema que muestra la metodología de experimentación en TGA.



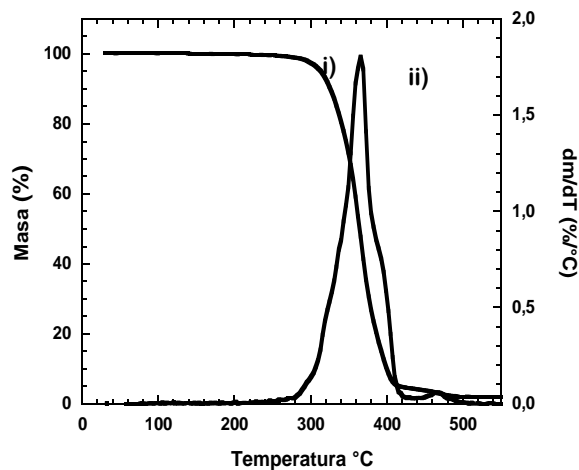
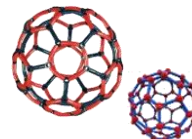
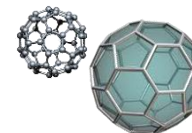
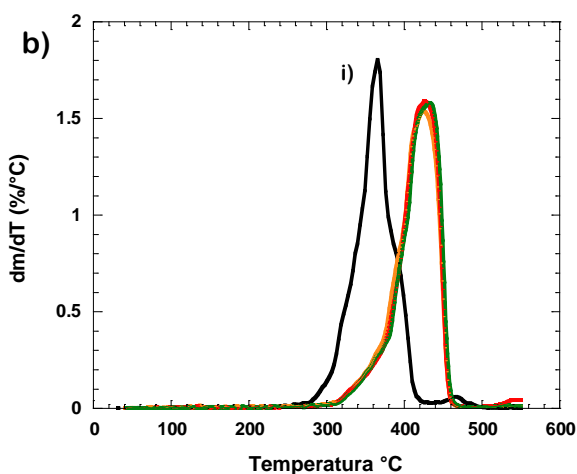
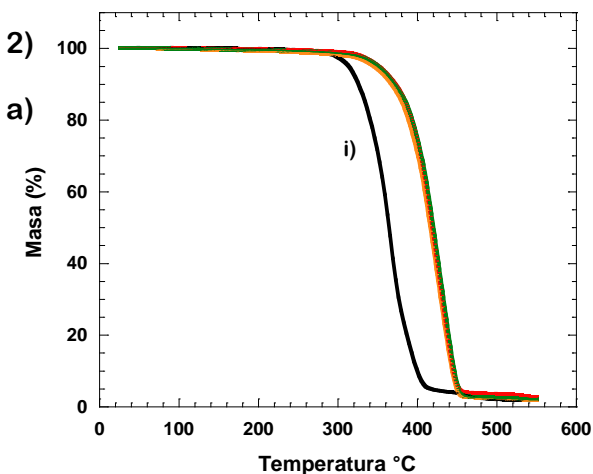
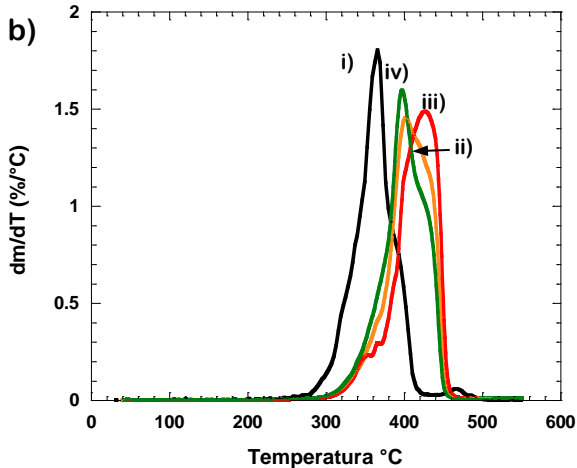
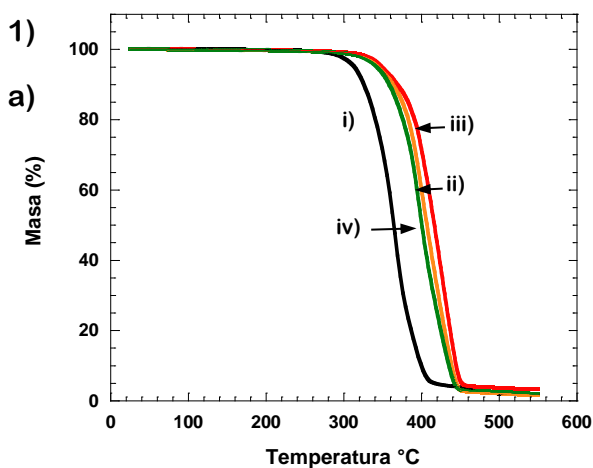


Figura 3g. Gráfica que muestra i) la pérdida de masa del poliacrílico Control en función de la Temperatura. ii) La derivada dm/dT denota la tasa de cambio de masa como función de la temperatura.

Termogramas de las películas poliacrílicas.



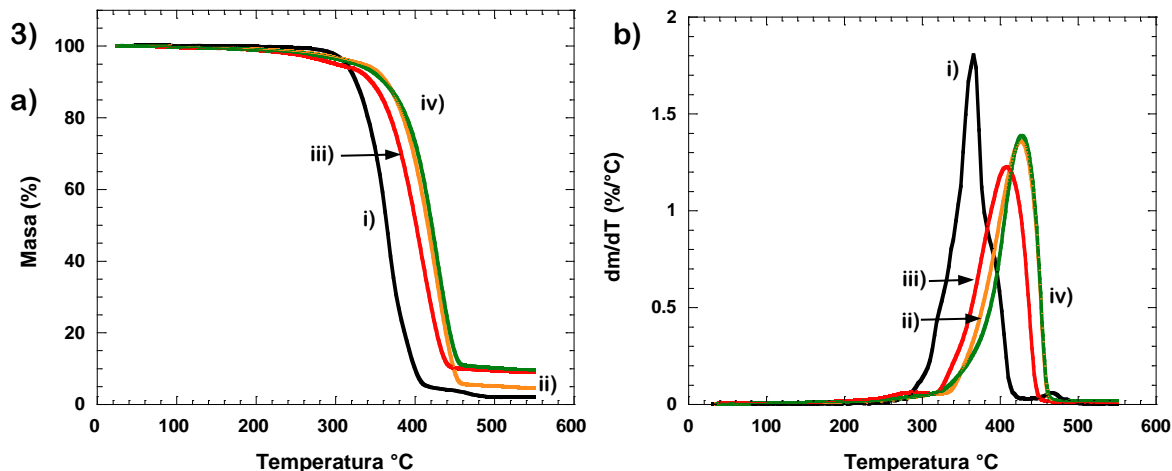
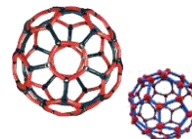


Figura 4g. (a) Termograma que muestra la pérdida de masa para el poliacrílico i) Control, y las películas nanoestructuradas con ii) 1%g/g, iii) 2%g/g y iv) 3%g/g en función de la Temperatura., de las nanoparticulaa 1) SiO₂, 2) TiO₂ y 3) Bentonita. (b) La derivada dm/dT denota la tasa de cambio de masa como función de la temperatura.

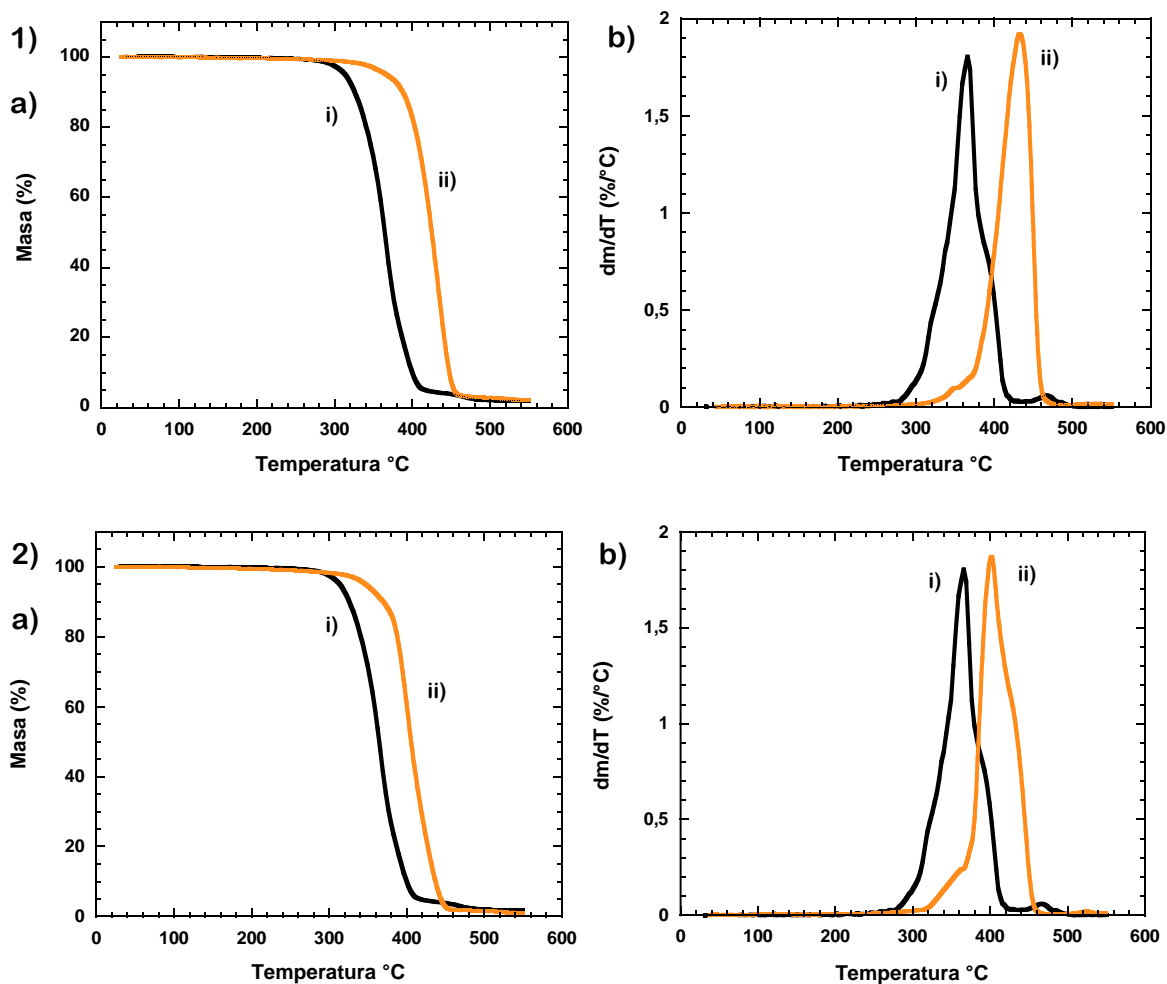


Figura 5g. (a) Termograma que muestra la pérdida de masa para el poliacrílico i) Control, y la película nanoestructurada con ii) 1%g/g en función de la Temperatura., de las nanoparticulas 1) Fe₂O₃ y 2) Al₂O₃. (b) La derivada dm/dT denota la tasa de cambio de masa como función de la temperatura.

